

Publication number: JP58152240
Publication date: 1983-09-09
Inventor: FUJITA SHINSAKU; HARADA TOORU; TORIUCHI
MASAHARU
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: C09B29/00; G03C8/10; C09B29/00; G03C8/02; (IPC1-
7): C09B27/00; G03C7/00
- european: G03C8/10
Application number: JP19820034580 19820305
Priority number(s): JP19820034580 19820305

Report a data error here

Abstract of JP58152240

PURPOSE: To obtain a photosensitive material attaining high transfer density close to that attained by processing at room temp. even when processed at a low temp. and having high dye releasing efficiency and high light resistance by adding a specified compound releasing a diffusible yellow dye. CONSTITUTION: To a photosensitive material is added a compound releasing a diffusible yellow dye represented by formulal, II where Q is CN, CF₃, -CONY<3>Y<4>, -SO₂NY<3>Y<4> or -COOY<6>; Q₁ is H, halogen, -SO₂NY<3>Y<4>, -SO₂Y<5>, -COOY<6>, -CONY<3>Y<4>, (substituted)alkyl, (substituted)alkoxy or a group represented by formula III; Q₂ is CN, CF₃, -SO₂Y<5>, -SO₂NY<3>Y<4>, -COOY<6>, -CONY<3>Y<4> or halo gen; Y is a redox center which releases the diffusible dye by self-cleavage caused by a redox reaction; each of Y<3> and Y<4> is H, (substituted) alkyl, aryl or the like; Y<5> is (substituted)alkyl or aralkyl; Y<6> is (substituted)alkyl, phenyl or halogen; q is 0 or 1; J is sulfonyl or carbonyl; Z is H or (substituted)alkyl; and each of R and R<1> is a group of atoms required to complete a 5- or 6-membered heterocyclic ring. Thus, the transfer efficiency and light fastness of the photosensitive material are enhanced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—152240

⑬ Int. Cl.³

G 03 C 7/00

C 09 B 27/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8205—2H

7433—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)9月9日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 35 頁)

⑮ 写真感光材料

⑯ 特 願 昭57—34580

⑰ 出 願 昭57(1982)3月5日

⑱ 発 明 者 藤田眞作

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 原田徹

⑲ 発 明 者 鳥内正治

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

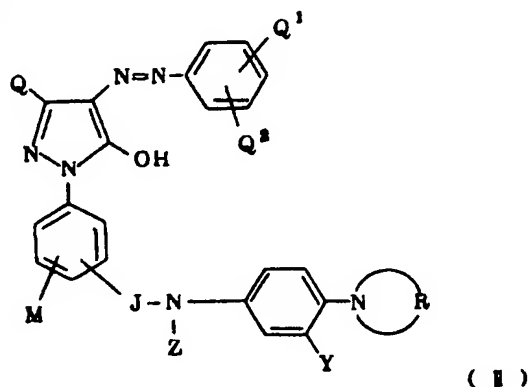
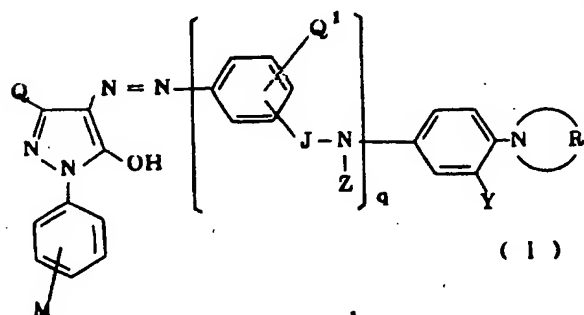
南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 写真感光材料

2. 特許請求の範囲

一般式 (I) または (II) :



ただし Q は、シアノ基、トリフルオロメチル基または $-C(=O)NY^3Y^4$ で表わされるカルバモイル基 (ここで Y^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表わし、 Y^4 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示す。 Y^3 と Y^4 は直接または酸素原子を介して連結した環を形成していてもよい) を表わし; M は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-SO_2NY^3Y^4$ によつて表わされるスルファモイル基 (Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、 $-COOY^5$ で表わされる基 (Y^5 はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わす) またはハロゲン原子を表わし;

Q^1 は水素原子、ハロゲン原子、 $-SO_2NY^3Y^4$ で表わされる基 (Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、 $-SO_2Y^5$ で表わされる基 (Y^5 はアルキル基、置換アルキル基またはアラルキル基を表わす)、 $COOY^5$ で表わされる基 (Y^5 は上記

と同義)、 $-CONY^3Y^4$ の基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-N\text{---}R^1$ で表わされる基を表わし；

Qは、シアノ基、トリフルオロメチル基、
 $-SO_2Y^5$ の基(Y^5 は上記と同義)、
 $-SO_2NY^3Y^4$ (Y^3 、 Y^4 は上記と同義)で表わされる基、 $-COOY^6$ で表わされる基(Y^6 は上記と同義)、 $-CONY^3Y^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、ハロゲン原子を表わし；

qは0又は1を表わし；Jはスルホニル又はカルボニルから選択された2個の基を表わし；Zは水素原子、アルキル基又は置換アルキル基を表わし；

R及びR¹は、各々5または6員のヘテロ環を完成するのに必要な原子群を表わし；

Yは、レッドツクス反応の結果として自己開裂して拡散性色素を放出する機能を有するレッドツクスセンターを表わす。

ホンアミドフェノール色素放出剤；米国特許 $\#$ 、179,291号、同 $\#$ 、273,833号などに記載のヘテロ環の色素放出剤；

米国特許 $\#$ 、110,113号、西独出願(ULS)2,534,424号、などに記載の色素放出剤；

が、この種の拡散性色素放出化合物の代表例である。これらを用いるカラー拡散転写画像形成法も上記特許中に詳しく記載されている。これらの公知資料に記載されている拡散性色素放出化合物、一般に色素放出レッドツクス化合物とも呼ばれ、レッドツクス母核と呼ばれる基と色素(前駆体も含む)部分とが結合した化合物である。これらと感光性ハロゲン化銀乳剤と共存させて露光し、次いで現像すると、現像されたハロゲン化銀量に応じて、これらのレッドツクス母核が酸化される。この酸化体は、アルカリ処理液の攻撃によつて、拡散性のスルホンアミド基を有する色素部と、非拡散性ヤノンまたは類似体とに分解する。このようにして生じた拡散性色素が受像層に転写されるとされて

て表わされる化合物の少くとも一種を含有する写真感光材料。

2. 発明の詳細な説明

本発明は新規色素放出化合物を含むカラー感光材料に関するものである。さらに詳しくは、ハロゲン化銀の現像に引続くレッドツクス反応によつて、拡散性イエロー色素を放出する色素放出化合物およびそれを含むカラー感光材料に関するものである。

すでに各種の拡散性色素放出化合物(色素放出剤)を用いるカラー感光材料が知られている。たとえば米国特許3,928,312号、同 $\#$ 、076,329号、同 $\#$ 、152,153号、同 $\#$ 351,673号、同 $\#$ 、135,929号、同 $\#$ 、238,120号などにはp-スルホンアミドナフトール色素放出剤；米国特許 $\#$ 、053,312号などに記載のo-スルホンアミドナフトール色素放出剤；米国特許 $\#$ 、055,428号、特開昭56-16130号、同56-16131号、同56-12642号などに記載のo-スル

いる。

イエロー色素を放出する色素放出レッドツクス化合物の例としては、米国特許 $\#$ 、013,633号、同 $\#$ 、156,609、Research Disclosure 16475(1977)などに記載がある。

さらに、米国特許 $\#$ 、243,028号、特開昭53-149328号、同55-43385号、同55-134849号、同55-138744号、同56-71072号、同56-23737号などには、改良されたイエロー色素放出レッドツクス化合物が記載されている。しかしながら、これらのイエロー色素放出化合物は、発明の成された時点で最良のものであり決して完全無欠なものではない。従つて、以前から検討されていた種々の性能(たとえば、色相、感率性(光または熱などに対する)など)をより一層改良する必要がある。これと共に、その後の研究により、新たに別の評価項目を追加する必要が出て来た。すなわち、これまでに知られていた上記のごときイエロー色

色素放出レドックス化合物を、低温たとえば 15°C 以下で処理すると、室温(たとえば 20°C)処理の場合に比較して転写濃度(D_{max})が低下するという問題点があることが判明した。このため、低温処理での D_{max} と室温処理の D_{max} の差が新たな評価項目として重要になった。

本発明の目的は第一に新規なイエロー色素放出化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することである。

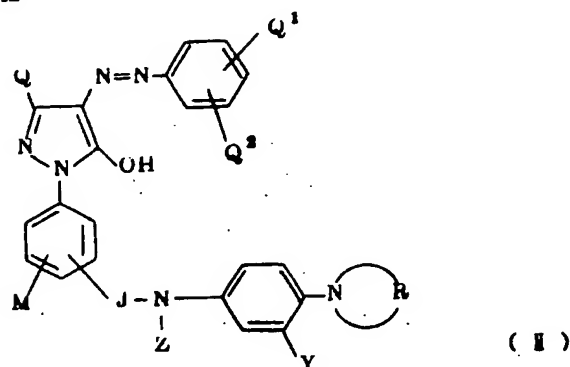
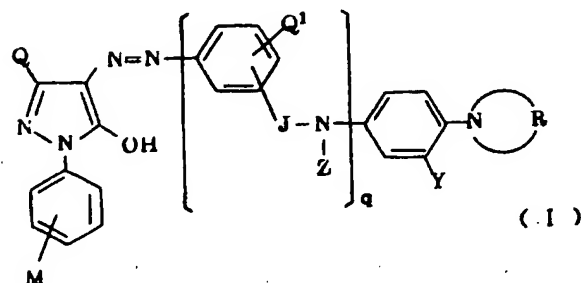
第二に拡散転写に用いた場合高い転写濃度を与える色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することである。

第三に低温処理での D_{max} と室温処理での D_{max} の差が小さい色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することにある。

第四に、色素の放出効率のよいオースルホンアミドフェノール誘導体なる色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供する事にある。

本発明者らは、下記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)

で表わされる色素放出化合物が上記の目的をよく満足することを見出した。



ただしQは、シアノ基、トリフルオロメチル基または $-\text{CONY}^3\text{Y}^4$ で表わされるカルバモイ

ル基(ここで Y^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表わし、 Y^4 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示す。 Y^3 と Y^4 は直接または置換原子を介して連結して環を形成していてもよい)を表わし；Mは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-\text{SO}_2\text{NY}^3\text{Y}^4$ によつて表わされるスルファモイル基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、 $-\text{COOY}^5$ で表わされる基(Y^5 はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わす)またはハロゲン原子を表わし；

Q^1 は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{NY}^3\text{Y}^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、 $-\text{SO}_2\text{Y}^5$ で表わされる基(Y^5 はアルキル基、置換アルキル基またはアラルキル基を表わす)、 COOY^6 で表わされる基(Y^6 は上記と同義)、 $-\text{CONY}^3\text{Y}^4$ の基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-\text{N}^{\oplus}\text{R}^1$ で表わされる基を表

わし；

Q^2 は、シアノ基、トリフルオロメチル基、 $-\text{SO}_2\text{Y}^5$ の基(Y^5 は上記と同義)、 $-\text{SO}_2\text{NY}^3\text{Y}^4$ (Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、で表わされる基、 $-\text{COOY}^6$ で表わされる基(Y^6 は上記と同義)、 $-\text{CONY}^3\text{Y}^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同義)、ハロゲン原子を表わし；

qは0又は1を表わし；Jはスルホニル又はカルボニルから選択された2個の基を表わし；Zは水素原子、アルキル基又は置換アルキル基を表わし；

R及び R^1 は各々3または6員のヘテロ環を完成するのに必要原子群を表わし；

Yはレドックス反応の結果として自己開裂して拡散性色素を放出する機能を有するレドックスセンターを表わす。

Qのうち、式 $-\text{CO}-\text{NY}^3\text{Y}^4$ で表わされるカルバモイル基の場合、 Y^3 としては水素原子や炭素数1~8(より好ましくは炭素数1~4)の

アルキル基またはアルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基が好ましい。 Y^4 としては水素原子、炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基、アルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数 $6 \sim 9$ の置換フェニル基が好ましい。 X 、 Y^3 と Y^4 とが、直接または酸素を介して結合して、 $5 \sim 6$ 員環を形成していてもよい。この内で① Y^3 、 Y^4 が共に水素原子であるか、または② Y^3 、 Y^4 の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基である場合または③ Y^3 、 Y^4 が炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基である場合が、安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。 Q としてはとくに、シアノ基が転写色素化合物の堅牢性等の点で好ましい。

M で表わされるアルキル基および置換アルキル基は、アルキル部分の炭素数が $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のものが好ましい。置換ア

または④ Y^3 、 Y^4 の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基である場合が、安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。 $-COUY^6$ の Y^6 の好ましい例は、炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基、アルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基、フェニル基、炭素数 $6 \sim 9$ の置換フェニル基があげられる。

上記の $Y^3 \sim Y^6$ における置換アルキルの置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、テトラヒドロフルフリル基などを挙げることができる。

Y^4 と Y^5 および Y^6 における置換フェニル基の置換基としては例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基などを挙げることができる。

M で表わされるハロゲン原子としては、特に塩素原子が好ましい。 J は CO または SO_2 であるが、好ましくは SO_2 である。

アルキルの置換基の例は、後述の $Y^3 \sim Y^6$ の場合にあげたものがあげられる。

M で表わされるアルコキシ基および置換アルコキシ基は、含まれるアルキル部分の炭素数が $1 \sim 8$ (より好ましくは $1 \sim 4$) のものが好ましい。置換アルコキシ基の置換基の例は、後述の $Y^3 \sim Y^6$ の場合にあげたものがあげられる。

M のうち、式 $-SO_2NY^3Y^4$ で表わされるスルファモイル基の場合、 Y^3 としては水素原子や炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基またはアルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基が好ましい。 Y^4 としては水素、炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基、アルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数 $6 \sim 9$ の置換フェニル基が好ましい。 X 、 Y^3 と Y^4 とが、直接または酸素を介して結合して、 $5 \sim 6$ 員環を形成していてもよい。この内で① Y^3 、 Y^4 が共に水素原子であるか、

Z で表わされるアルキル基は、直鎖でも分岐していてもよく、好ましくは炭素数 $1 \sim 8$ のものであり、特に好ましくは、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基など) である。

Z で表わされる置換アルキル基は、アルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ の置換アルキル基が好ましく、特に好ましくはアルキル残基が炭素数 $1 \sim 4$ の置換アルキル基である。置換アルキル基の置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基などを挙げることができる。

Q^1 および Q^2 のうち、式 $-SO_2NY^3Y^4$ で表わされるスルファモイル基の場合、 Y^3 としては水素原子や炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基またはアルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) の置換アルキル基が好ましい。 Y^4 としては水素、炭素数 $1 \sim 8$ (より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$) のアルキル基、アルキル残基が炭素数 $1 \sim 8$ (より

好ましくは炭素数1〜4)の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数6〜9の置換フェニル基が好ましい。又、 Y^3 と Y^4 とが、直接または酸素を介して結合して、5〜6員環を形成していてもよい。特に好ましい態様においては① Y^3 、 Y^4 が共に水素原子であるか、② Y^3 、 Y^4 の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数1〜4のアルキル基である場合または③ Y^3 、 Y^4 が炭素1〜4のアルキル基である場合が安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。 $-CONY^3Y^4$ の基についても同様である。 Q^1 および Q^2 のうち $-SO_2Y^5$ 基の場合には、 Y^5 としてはアルキル部分が炭素数1〜8のアルキル基または置換アルキル基、ベンジル基が好ましい。特に炭素数1〜4のアルキル基およびベンジル基が、安価で入手しやすい点と転写性に富む点から好ましい。 $-COOY^6$ の Y^6 の好ましい例は、炭素数1〜8(より好ましくは炭素数1〜4)のアルキル基、アルキル残基が炭素数1〜8(より好ましくは炭素数1〜4)の置換アルキル基、フ

エニル基、炭素数6〜9の置換フェニル基があげられる。

上記の $Y^3 \sim Y^6$ における置換アルキルの置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、テトラヒドロフルリル基などを挙げることができる(ただし置換基としてはフェニル基は含まない)。

さらに Y^4 、 Y^5 および Y^6 における置換フェニル基の置換基としては例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキル基、アルコキシ基などを挙げることができる。

これらの化合物は感光材料の現像時に使用されるアルカリによつてそのままの形で拡散または流出してしまうことを避けるために、実質的に拡散もしくは流出しなくするようなバラスト基を必要とする。バラスト基に要求される基のサイズ、もしくは炭素数は使用する条件、たとえば処理時間やアルカリ濃度や、色素部に有する水溶性基の数と種類により異なり、バラスト基の炭素数が必要以上

に大きくなると、溶解度や、吸光係数の点で不利となつてゆくが、順次的に炭素数の上限というものはない。一般にバラスト基の炭素数の合計が8〜30、好ましくは8〜32が望ましい範囲である。

上記一般式(Ⅰ)においては、 $-N \text{---} R$ なる基の存在が大きな特色の一つであり、本発明によつて得られる転写色素の耐光性などの向上および後に述べる合成上の有利性が達成できるだけでなく、この $-N \text{---} R$ なる基の導入によつて低感度の D_{max} 向上が達成される。

ちなみに、本発明による $-N \text{---} R$ なる基による効果は、先に挙げた先行技術(例えば米国特許3,929,760号、同3,942,987号特開昭53-143323)にも全く記載がなくまた教示もされていない。

R 及び R^1 で表わされる、多くとも1個の酸素原子を含みうる炭素原子鎖としては、例えば炭素数4〜6のアルキレン基(たとえば、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、

$-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、

$-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ のごとく、

酸素原子とともに5または6員環を完成することが

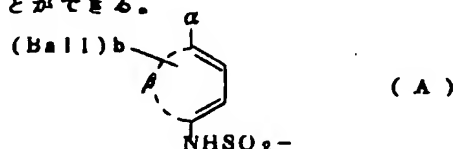
できるもの)や $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、

$-CH_2CH(CH_3)-O-CH(CH_3)CH_2-$

などのように酸素原子を含む炭素原子鎖があげられる。

R 及び R^1 各々によつて完成されるヘテロ環にはアルキル基(例えばメチルなど)などの置換基がついていてもよい。

式(Ⅰ)および(Ⅱ)の化合物としては現像処理の結果、酸化されて自己複製して拡散性色素を与えるような非拡散性画像形成物質(色素放出レドックス化合物)が挙げられる。この型の化合物に有効な Y はN-置換スルファモイル基である。例えば、 Y として次の式(A)で表わされる基を挙げることができる。



式中、 β はベンゼン環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該ベンゼン環に炭素環もしくはヘテロ環が縮合して例えばナフタレン環、キノリン環、 $5, 6, 7, 8$ -テトラヒドロナフタレン環、クロマン環等を形成してもよい。更に上記ベンゼン環又は該ベンゼン環に炭素環もしくはヘテロ環が縮合して形成された環には、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、シアノ基、アルキルメルカプト基、ケト基、カルボアルコキシ基、ヘテロ環基等が置換していてもよい。

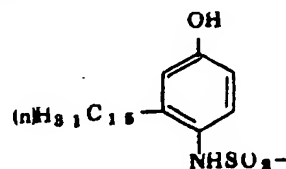
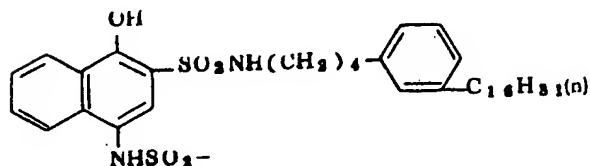
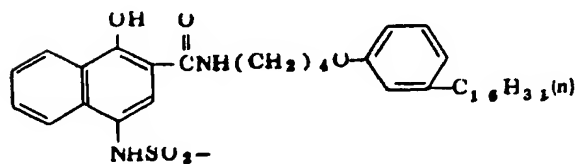
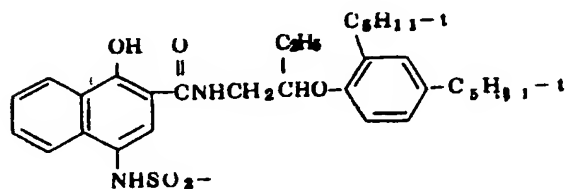
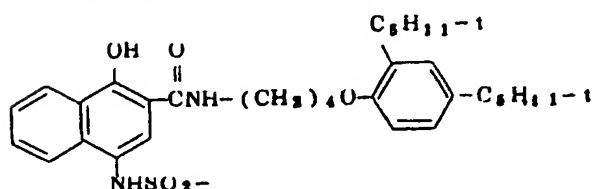
α は $-UG^1$ 又は $-NHG^2$ で示される基を表わす。ここに $-UG^1$ はヒドロキシ基、加水分解されてヒドロキシ基を生ずる基を表わし、好ましくは $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}G^1$ 又は $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-U-G^1$ で示される基である。ここに G^1 はアルキル基特にメチル基、エチル基、プロピル基の如き炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルキル基、タロルメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素原子数 $1 \sim 8$ のハロゲン

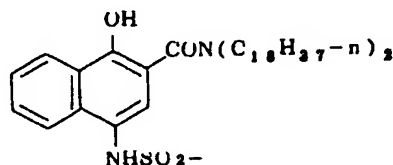
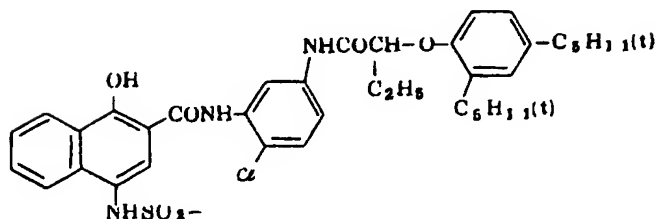
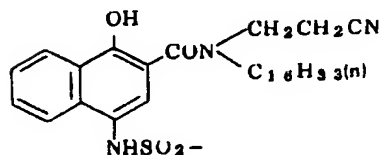
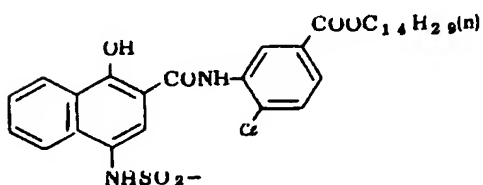
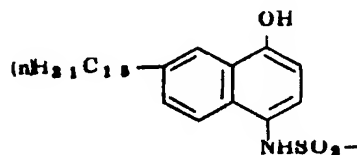
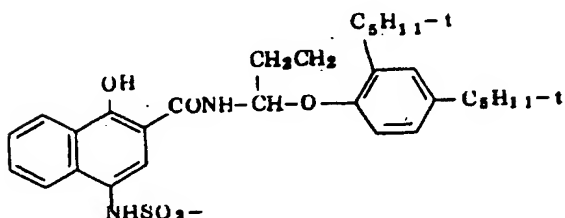
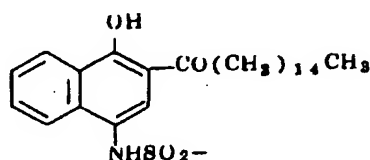
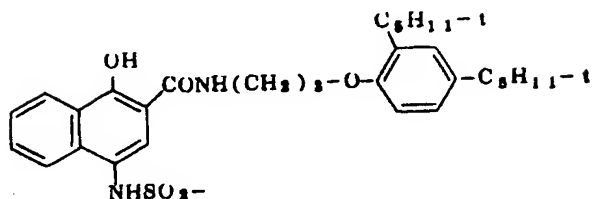
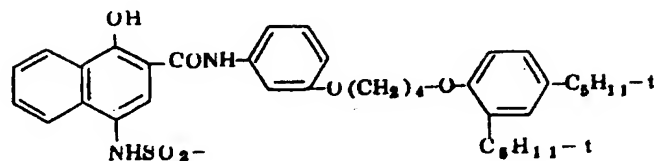
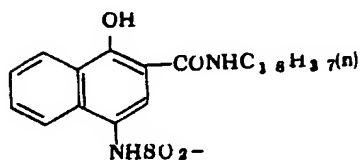
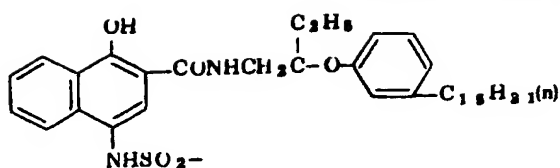
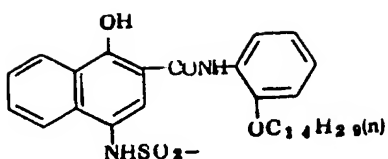
置換アルキル基、フエニル基、置換フエニル基を表わす。又、 G^2 は水素原子、炭素原子数 $1 \sim 2$ のアルキル基又は加水分解可能な基を表わす。ここに上記 G^2 の加水分解可能な基として好ましいものは、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}G^2$ 、 $-SO_2G^2$ 又は $-NOG^2$ で示される基である。ここに G^2 は、メチル基の如き炭素原子数 $1 \sim 4$ のアルキル基；モノ、ジ若しくはトリクロロメチル基やトリフルオロメチル基の如きハロゲン置換アルキル基；アセチル基の如きアルキルカルボニル基；アルキルオキシ基；ニトロフエニル基やシアノフエニル基の如き置換フエニル基；低級アルキル基若しくはハロゲン原子で置換された未置換のフエニルオキシ基；カルボキシ基；アルキルオキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アルキルスルホニルエトキシ基又はアリールスルホニルエトキシ基を表わす。又、 G^3 は置換又は未置換のアルキル基又はアリール基を表わす。

更に b は $0, 1$ 又は 2 の整数である。但し上記 α には上述の如き $-NHG^2$ の G^2 として上述した一

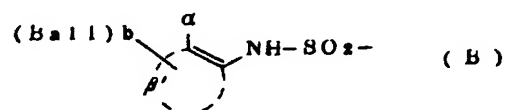
般式(A)で示される化合物を不活性かつ非塩酸性にするアルキル基に該当するものが導入されていることがあるが、その場合を除いて、即ち α が $-UG^1$ で示される基である時及び α が $-NHG^2$ で示されかつ G^2 が水素原子、炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルキル基、又は加水分解可能な基であるときには b は 1 又は 2 、好ましくは 1 である。 $b=1$ はバラスト基を表わす。バラスト基については、後に詳しく説明する。この種のYの具体例は、米国特許3,928,312号、同4,076,529号、同4,152,153号、同4,351,673号、同4,135,929号、同4,258,120号、特開昭48-33826および特開昭53-50736、特開昭55-96339号に述べられている。

たとえば、次に例示するものが代表例である。





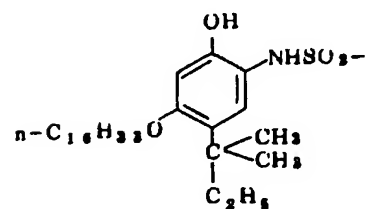
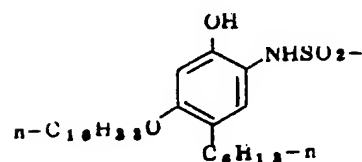
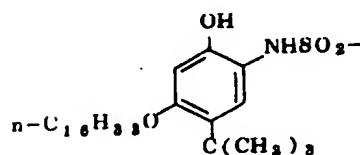
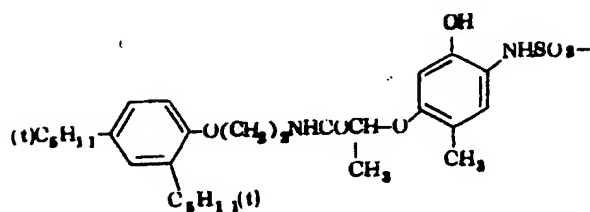
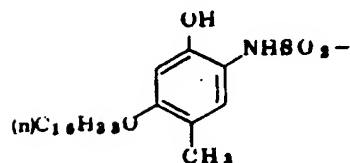
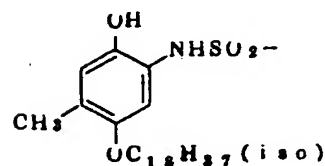
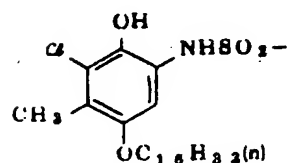
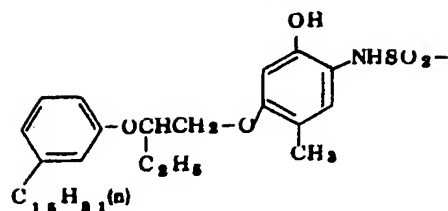
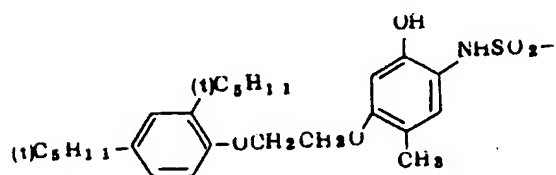
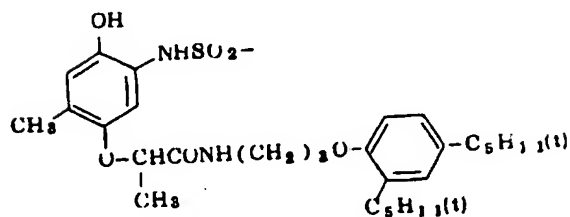
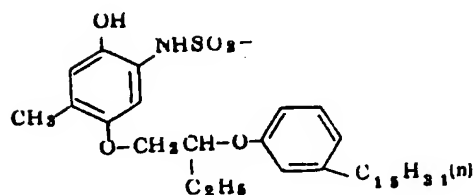
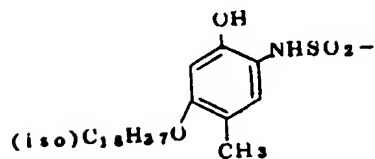
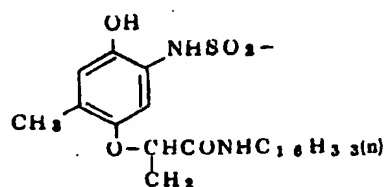
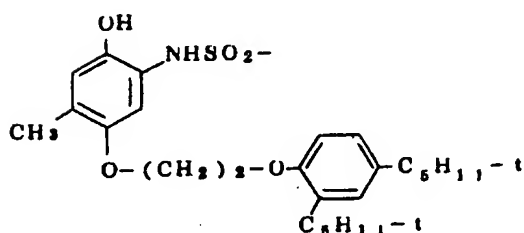
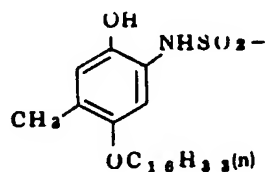
この型の化合物に適するYの別の例として、次の式(B)で表わされる基が挙げられる。

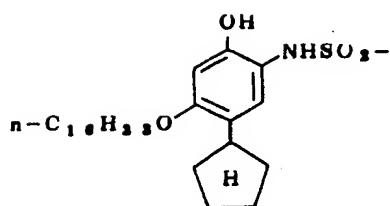
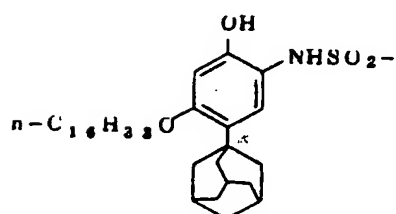
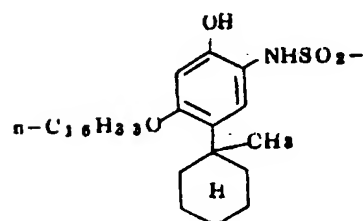
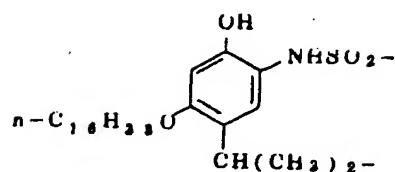
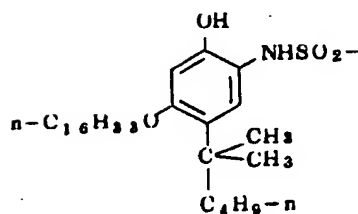
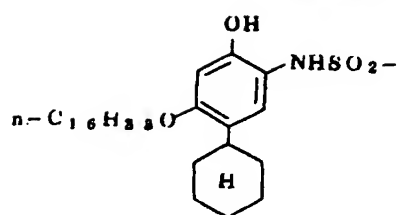
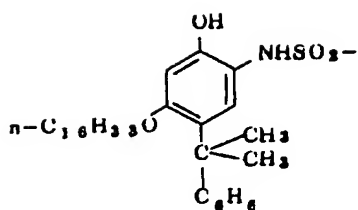


式中、Ball, a, bは式(A)の場合と同義であり、 β' は炭素環とえばベンゼン環を形成するのに必要な原子団を表わし、該ベンゼン環に、更に炭素環もしくは複素環が縮合してナフタレン環、キノリン環、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン環、クロマン環等を形成してもよい。更に上記各種の環にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、シアノ基、アルキルメルカプト基、ケト基、カルボアルコキシ基、ヘテロ環基等が置換してもよい。この種のYの具体例は、米国特許4,055,428号、特開昭51-1/13624号、同56-16130号、同56-

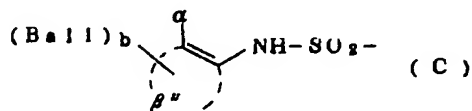
16131号、同56-12642号、米国特許
4033312および特願昭55-74109号、
同55-96339号に記載されている。

たとえば、次に例示するものが、代表的である。





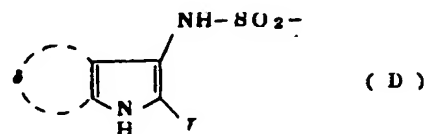
さらにこの型の化合物に属するYの別の例として、次の式(C)で表わされる基が挙げられる。



式中、 α , B, β は式(A)の場合と同様である。 β はヘテロ環たとえばピラゾール環、ピリジン環などを形成するに必要な原子団を表わし、該ヘテロ環に更に炭素環もしくは、ヘテロ環が融合していてもよく、さらに上記の各種の環に式(B)に於いて述べた環への置換基と同じ種類の置換基などが置換していてもよい。この種のYの具体例は特開昭51-104343に記載され

ている。

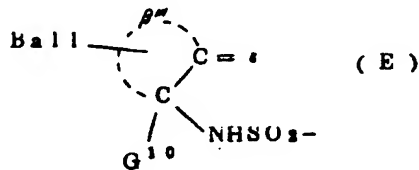
さらにこの型の化合物に有効なYとして式(D)で表わされるものがある。



式中、r は好ましくは水素原子又はそれぞれ置換基を有するもしくは無置換のアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基、または $-CO-G^6$ を表わし、 G^6 は $-OG^7$ 、 $-S-G^7$ または $-N(G^8)(G^9)$ を表わし、(G^7 は水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、しかしこのアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は置換基をもつていてもよく、 G^8 は前記 G^7 基と同じ基を表わし、あるいは G^8 は、脂肪族または芳香族カルボン酸またはスルホン酸から導かれたアシル基を表わし、 G^9 は水素もしくは非置換または置換アルキル基を表わす)； δ は、縮合ベンゼン環を完成させるために必要な残基を表わ

し、しかしこの縮合ベンゼン環は、またはそれ以上の置換基をもつていてもよく；かつ、および、または、により完成された前記縮合ベンゼン環上の置換基は、パラスト基であるかまたはパラスト基を含むものである。この種のYの具体例は、米国特許4,273,855、特開昭51-104,343および同53-46,730に記載されている。

さらにこの型の化合物に適用するYとして式(E)で表わされる基があげられる。



式中、Ballは式(A)の場合と同義であり、 δ は酸素原子または $=NG^{\delta}$ 基(G^{δ} は酸素基または置換基を有してもよいアミノ基を表わす)であり、とくに δ が $=NG^{\delta}$ の場合には G^{δ} は H_2N-G^{δ} なるカルボニル試薬をケトン基と脱水反応せしめた結晶形成される $=C=N-G^{\delta}$ 基における G^{δ} が

なものとして挙げることができる。

また、さらにこの5員乃至7員の非芳香族炭化水素環の適当な位置で他の環と融合して縮合環を形成してもよい。ここに他の環は芳香族性を示すか否かに拘らず、炭化水素環であると複素環であるとに拘らず種々の環であつてよいが、縮合環を形成するときは、例えばインダノン、ベンゾシクロヘキセノン、ベンゾシクロヘプテノン等の如く、ベンゼンと上記5員乃至7員の非芳香族炭化水素環が融合してなる縮合環の場合が本発明においてより好ましい。

上記5員乃至7員の非芳香族炭化水素環又は上記縮合環はアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、シアノ基、アルキルメルカプト基、アルキルオキシカルボニル基等の置換基を1以上有

代換的であり、その際の H_2N-G^{δ} なる化合物としてはたとえばヒドロキシルアミン、ヒドラジン類、セミカルバジド類、チオセミカルバジド類等があり、具体的にはヒドラジン類としてはヒドラジン、フェニルヒドラジンあるいはそのフェニル基にアルキル基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有する置換フェニルヒドラジンさらにはイソニコチン酸ヒドラジン等をあげることができる。またセミカルバジド類としてはフェニルセミカルバジドまたはアルキル類、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有する置換フェニルセミカルバジド等をあげることができ、チオセミカルバジド類についてもセミカルバジドと同様の種々の誘導体をあげることができる。

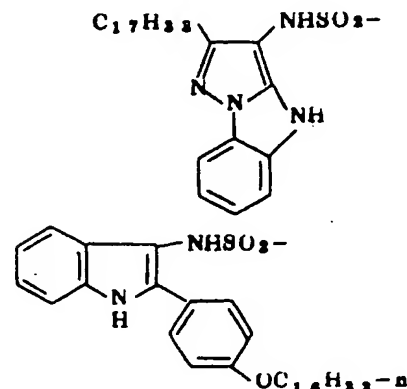
また式中の β^m は5員環、6員環あるいは7員環の飽和又は不飽和の非芳香族炭化水素環であり、具体的にはたとえばシクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキセノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、シクロヘプタノン等を代表的

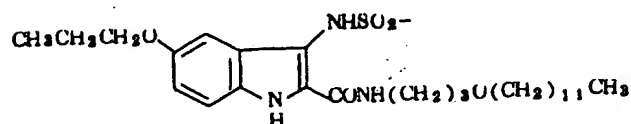
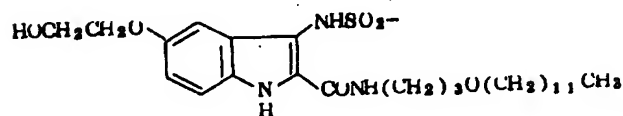
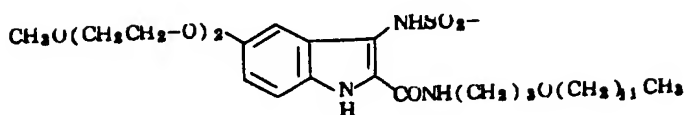
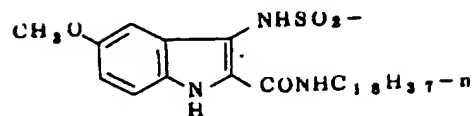
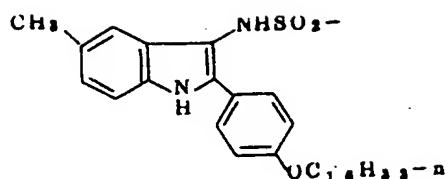
してもよい。

G^{10} は酸素原子、弗素、塩素、臭素等のハロゲン原子を表わす。この種のYの具体例としては特開昭53-3819に記載がある。

その他に本発明の化合物のYとしては、例えば特公昭48-32129、同48-39165、特開昭49-64436、米国特許3,443,943などに記載されているものがあげられる。

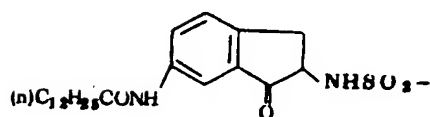
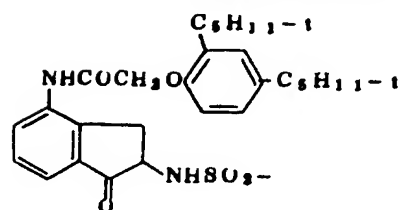
一般式(C)、(D)、(E)で表わされるYの具体例としては、次に列挙するものが代表的である。





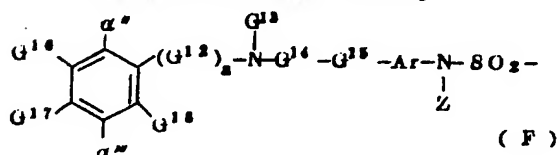
式中、 α'' はヒドロキシ基、アミノ基もしくは第2級アミノ基、ヒドロキシアミノ基、スルホンアミド基等の酸化可能な求電子基あるいはそのプリカーサーであり、好ましくはヒドロキシ基である。

α'' は、ジアルキルアミノ基もしくは α'' に定着した基の任意のものであり、好ましくはヒドロキシ基である。 G^{14} は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 等の求電子性基であり好ましくは $-\text{CO}-$ である。 G^{15} は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子等であり、窒素原子である場合は水素原子、炭素原子1〜10個を含むアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素原子6〜20個を含む芳香族化合物残基で置換されていてもよい。好ましい G^{15} は酸素原子である。 G^{13} は炭素原子1〜3個を有するアルキレン基であり、 n は0または1を置き好ましくは0である。 G^{13} は炭素原子1〜40個を含む置換もしくは未置換のアルキル基、又は炭素原子6〜40個を含む置換もしくは未置換のアリール基であり、好ましくはアルキル基である。



式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされる別の型の化合物としては、アルカリ性条件下では自己閉鎖するなどして拡散性色素を放出するが、環状色素体と反応すると、色素放出を実質的に起こさなくなるような非拡散性色素形成化合物があげられる。

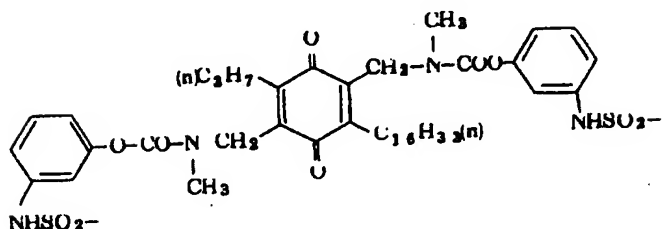
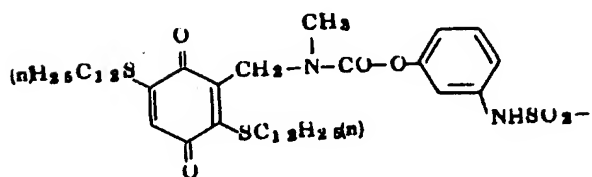
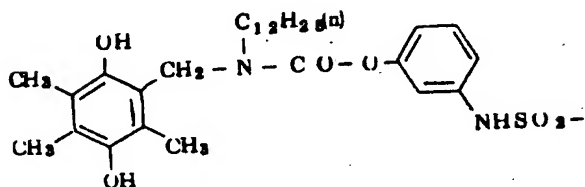
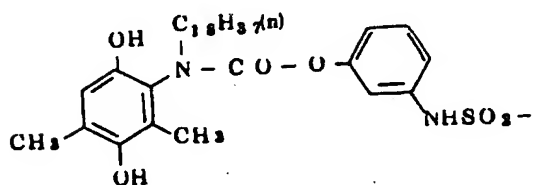
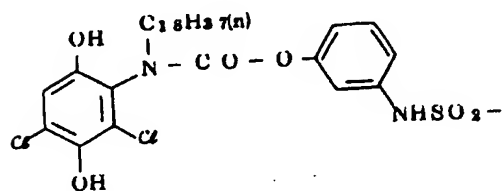
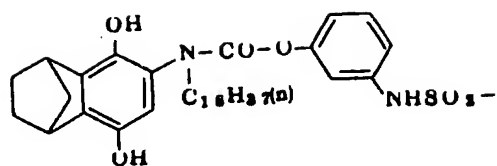
この型の化合物に有効なYとしては、例えば式(F)にあげたものがあげられる。



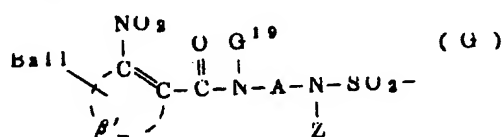
G^{16} 、 G^{17} 及び G^{18} は各々水素原子、ハロゲン原子、カルボニル基、スルファミル基、スルホンアミド基、炭素原子1〜40個を含むアルキルオキシ基もしくは G^{13} と同族のものであり、 G^{16} 、 G^{17} は共に5乃至7員の環を形成してもよい。又 G^{17}

は $(G^{13})_n - \text{N} - G^{14} - G^{15} -$ であつてもよい。ただし G^{13} 、 G^{16} 、 G^{17} 及び G^{18} のうち少なくとも一つはバラスト基を表わす。Arは、アリール基を置き、Zは式(Ⅱ)と同義である。Arは好ましくは、 pim ；あるいは θ -フェニレン基であり炭素数1〜4のアルキル基、炭素数1〜4のアルコキシ基、炭素数1〜6のアルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子(特にクロロ原子)が置換していてもよい。この種のYの具体例は、特開昭57-63618に記載がある。

例えば次に列挙するものが代表例である。

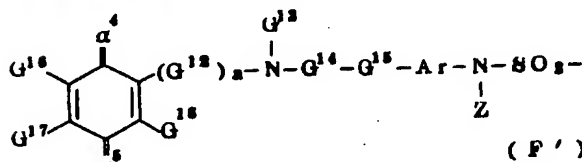


この型の化合物に属するYとして、さらに式 (G) で表わされる基があげられる。



式中、Ball, β' は式 (B) のそれらと同じであり、 G^{19} はアルキル基 (置換アルキル基を含む) である。A は2価の基たとえばアルキレン基

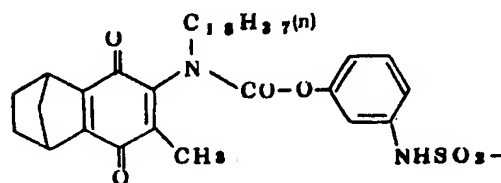
式 (F) で示される基の酸化体すなわち (F') も、本発明のYとして用いることができる。これは、還元されると、(F) もどりの、拡散性色素を放出する機能をもつ。



(ただし α^4 は還元されると α'' を生じる基、 α^5 は還元されると α'' を生ずる基であり、他の符号は式 (F) と同様である。)

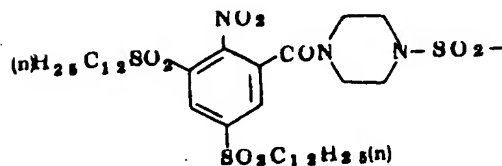
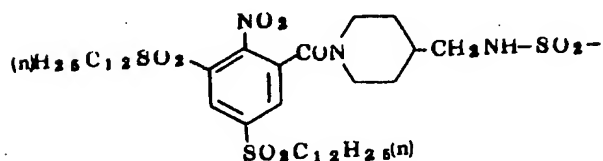
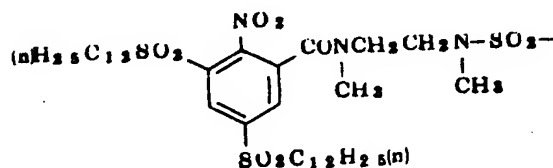
この種のYの具体例は、特開昭53-110827、米国特許4,278,750に記載がある。

例えば：

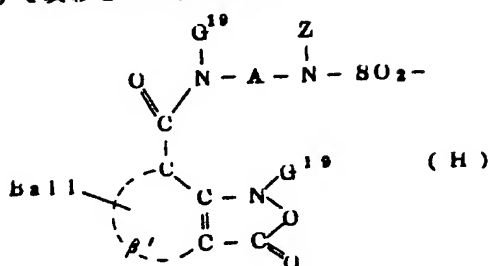


(炭素数1~6)あるいはArである。Zは式 (1) と同様。この種のYの具体例については、特開昭53-35533、同53-110828、同53-110827、米国特許4,278,750に記載がある。

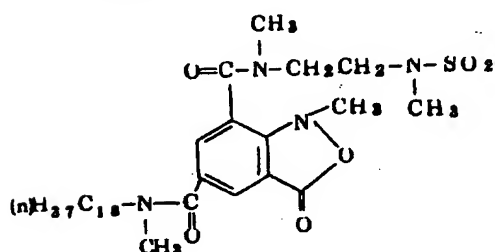
たとえば：



この型の化合物に通ずるYとして、さらに式(H)で表わされる基がある。



式中、Ball, β' は式(B)のそれらと同じであり、 G^{19} は式(G)のそれらと同じである。A は式(G)と同義、Z は式(I)と同義。この種のYの具体例については、特開昭49-111, 628および同52-4, 819に記載がある。
たとえば、



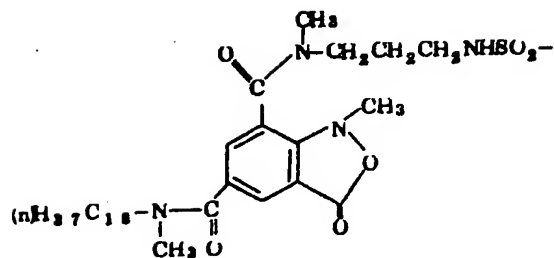
型カプラー残基あるいは開鎖ケトメチレンカプラー残基等を表わす。Ballはバラスト基を表わす。

LinkはCoup部分の活性点に結合しており、上記式(J)で表わされる基をYとして有する式(I)で表わされる色素画像形成化合物が発色現像剤の酸化物とカップリング反応を行なう際に、Coup部分との間の結合が開裂しうる基を表わし、例えばアゾ基、アゾキシ基、-O-, -Hg-, アルキリデン基、-S-, -S-S-もしくは-NHSO₂-等を挙げることができる。

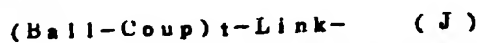
iはLinkがアルキリデン基である場合はノ又はヨをLinkが上記のその他の基である場合にはノを表わす。

上記式(J)により示されるYの中で好ましいものはCoupがフェノール型カプラー残基、ナフトール型カプラー残基もしくはインダノン型カプラー残基でありLinkが-NHSO₂-のものである。

式(I)または(II)で表わされる別の型の化



式(I)または(II)で表わされるさらに別の型の化合物としては、ハロゲン化銀によつて酸化した発色現像剤の酸化物とカップリング反応を行う際に拡散性色素を放出する非拡散性化合物(色素放出カプラー)があげられる。これに有効なYとしては、米国特許3,227,550号にあげられている基が代表的である。例えばYとして式(J)で表わされるものがあげられる。



式中、Coupは発色現像剤の酸化物とカップリングしうるカプラー残基、例えば β -ピラゾロン型カプラー残基、フェノール型カプラー残基、ナフトール型カプラー残基、インダノン

化合物として、次に列挙する特許に記載されている基Yを利用することができる：特開昭54-130927、同53-69033号、西独出願(OL8)3,008,588号、同3,014,699号。

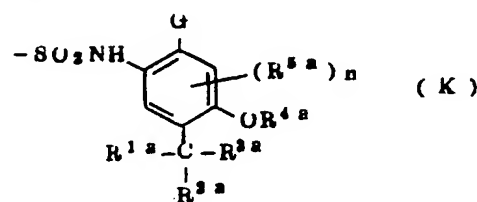
バラスト基とは、写真材料に常用される親水性コロイド中で本発明の化合物が耐拡散性物質の形で存在し得るようにするために、該化合物中に挿入される残基のことである。この目的のために用いられる残基は、炭素数8~50軒もしくは8~32の有機残基であることが好ましい。このような有機残基は一般に、直鎖状または分枝状脂肪族基を含むものであるが、炭素環式基、複素環式基または芳香族の基を含むものであつてもよい。この残基は、分子中の「残りの部分」に直接または間接に結合しているものであつてよい。間接結合の場合には、たとえば次の介在基のいずれかを介して結合しているものであつてよい：-NR^aCO-, -NR^aSO₂-, -NR^a- (ここにR^aは水素アルキルアリール基を表わす)、-O-, -S-,

-SO₂-. このバラスト基は、前記の基の他に、さらに水溶性付与基を含有し得、その例にはスルホ基、カルボキシル基があげられる。この水溶性付与基はアニオンの形で存在していてもよい。拡散性（または耐拡散性）は該化合物の分子の寸法に左右されるものであるから、分子全体が充分大きいものであるときには、耐拡散性付与用残基として、比較的短い基を用いるだけで充分である場合もあり得る。

上記の化合物の中で特に望ましいのは色素放出レドックス化合物であり、Yとして有効な基はN-置換スルファモイル基である。N-置換スルファモイル基のN-置換基としては炭素環基あるいはヘテロ環基が望ましい。N-炭素環置換スルファモイル基の例としては、上記のうち、式(A)および(B)で表わされるものが特に好ましい。N-ヘテロ環置換スルファモイル基の例としては上記のうち、式(C)および(D)で表わされるものが特に好ましい。

本発明で達成された特徴は、(B)式で表わさ

れるYの内、Yが次の式(K)で表わされる場合に、特に顕著に出現する。



ただし、Uはヒドロキシル基または加水分解によりヒドロキシル基を与える基を表わし、

R^{1a}およびR^{3a}は同じでも異つていてもよく、それぞれアルキル基であるか、R^{1a}とR^{3a}が連結して環を形成していてもよい。

R^{2a}は水素原子、アルキル基または芳香族基を表わす。R^{4a}はアルキル基または芳香族基を表わす。R^{5a}は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基またはアルキルチオ基を表わし；さらにR^{5a}とR^{2a}、R^{5a}とR^{4a}、R^{4a}とR^{3a}とが連結して環を形成していてもよく、R^{1a}およびR^{3a}およびR^{2a}が連結して

ビシクロ環あるいはトリシクロ環を形成していてもよい。

nは1または2を表わす。

Uの具体例としては、水酸基のほか、炭素数2~40、好ましくは2~8、より好ましくは2~4のアルキル-COO-で表わされる基（例えばアセトキシル基、プロピオニルオキシ基など）、炭素数7~40、好ましくは7~15、より好ましくは7~9の芳香族カルボニルオキシ基（たとえば、ベンゾイル基、置換ベンゾイル基など）があげられる。

R^{1a}（およびR^{3a}、R^{2a}又はR^{4a}）で表わされるアルキル基の炭素数は1~40、好ましくは1~24であり、直鎖でも分枝してもよく、また環状でもよく、さらにこれらに置換基（例えば、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子、フェノキシ基、置換フェノキシ基、アシルアミノ基など）が置換していてもよい。R^{1a}（およびR^{3a}、R^{2a}又はR^{4a}）のアルキル基の好ましい例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンテ

ル、ヘキシル、ヘプチル、ウンデシル、ペンタデシル、ヘプタデシルなどの直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、1-ブチル、1-アミル、ネオペンチルなどの分枝アルキル基；があげられる。R^{1a}（およびR^{3a}、R^{2a}又はR^{4a}）で表わされる芳香族基の例としては、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基があげられる。これらの置換フェニル基またはナフチル基の置換基の例としては、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基などがあげられる。R^{1a}とR^{2a}が結合して環を形成している場合は、3~40員環、好ましくは3~12員環（このうち特に好ましくは飽和環）を形成していることが望ましい。

R^{5a}で表わされるアルキル基、アルキルオキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分については、該アルキル部分の炭素数は1~40、好ましくは1~24であり、直鎖でも分枝してもよく、また環状でもよく、さらにこれらに置換基（例えば、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン

原子、フェノキシ基、置換フェノキシ基、アシルアミノ基など)が置換していてもよい。R^{5a}のアルキル基の好ましい例としてはR^{1a}の説明の際に具体的に記載したものが挙げられる。

R^{5a}で表わされるアリールチオ基は、好ましくはフェニルチオまたは置換フェニルチオ基、または複素環チオ基である。

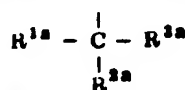
R^{5a}で表わされるアシルアミノ基の例は、アルキル-CONH-基、(置換または無置換)フェニル-CONH-基が代表的なものである。


R^{5a}の置換フェニルチオ基やR^{5a}の置換フェニル-CONH-基中の置換基の例としては、R^{1a}やR^{2a}の置換アリール基の置換基の例として記載したものを挙げることができる。R^{5a}の複素環チオ基の例としては、現像抑制剤放出基として通常知られたものを挙げることができる。R^{5a}のハロゲンとしては、弗素、塩素、臭素を挙げることができる。

R^{4a}とR^{5a}; R^{1a}とR^{4a}; 又はR^{1a}とR^{5a}が縮合環を形成してもよく、環は5〜6員が好ましい。

またR^{1a}とR^{5a}とによる環は複素環(ヘテロ原子としてはOやNなど)であつてもよい(なお芳香族炭化水素縮合環を形成するのは、残存部分にカラストeinを生じるので好ましくない)。

更に好ましくは一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)において

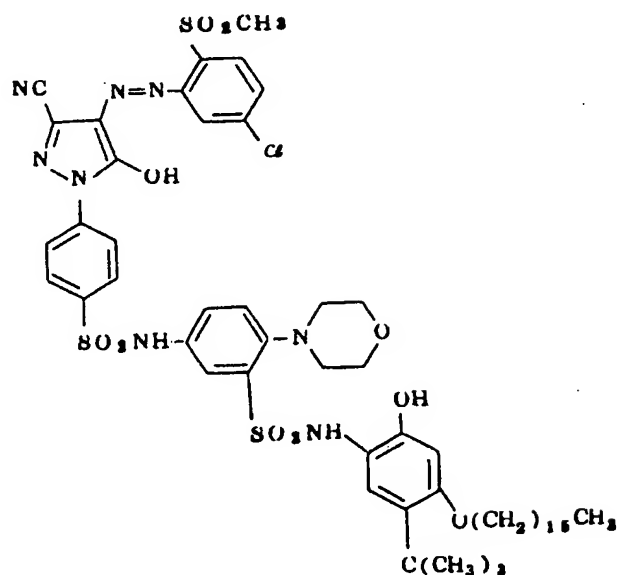


がイソプロピル基、1-ブチル基、1-アミル基、シクロヘキシル基、1-エチル-1-メチルベンチル基、1-オクチル基、または-C(CH₃)₂-基であり、

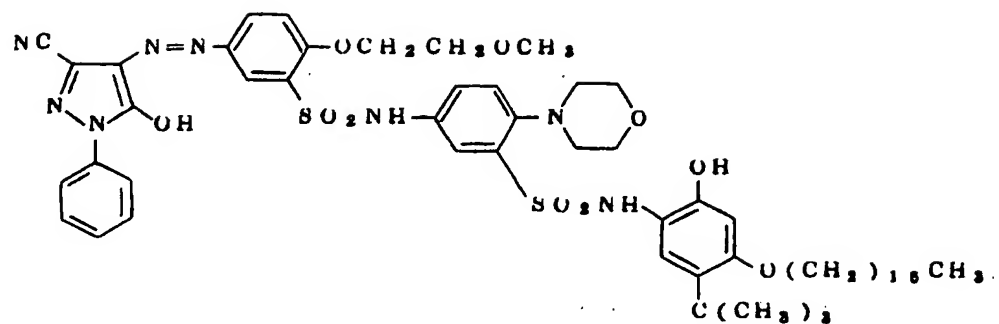
R^{4a}が無置換アルキル基またはアリールオキシアルキル基(これらの基の全炭素数が1〜24のものなかでも好ましい)を表わし、R^{5a}が水素またはアルキル基、またはアルコキシ基(これらの基の全炭素数が1〜24のものなかでも好ましい)を表わす場合である。

本発明色素放出化合物の具体例を次に例示する。

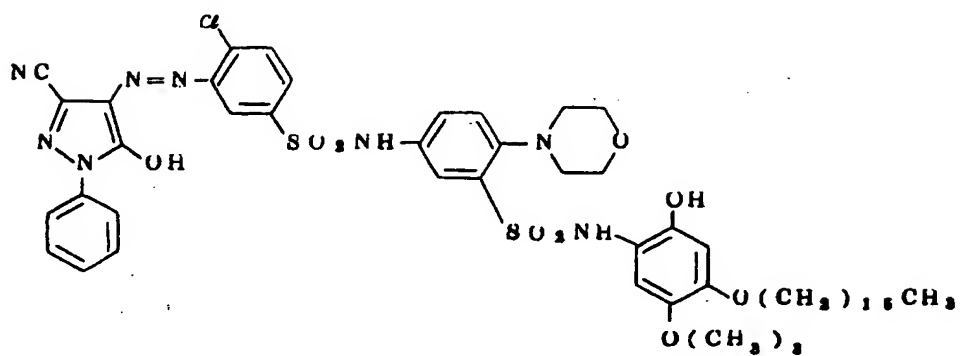
化合物1



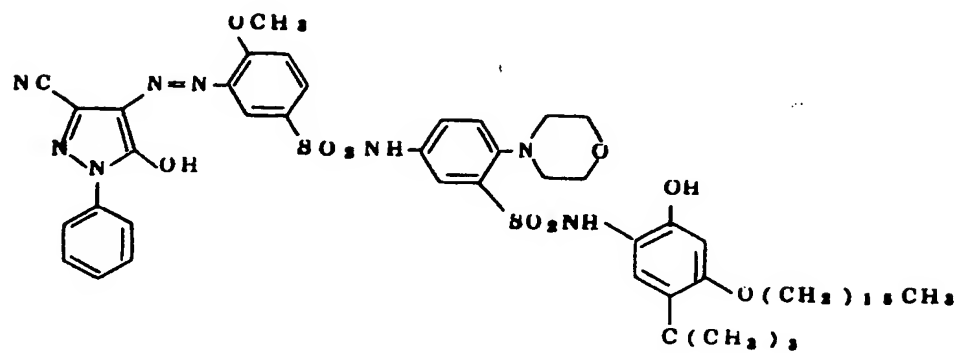
化合物 2



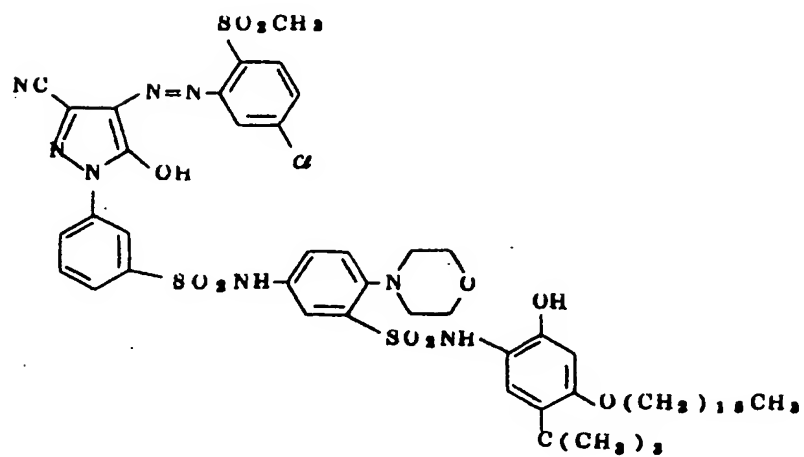
化合物 3



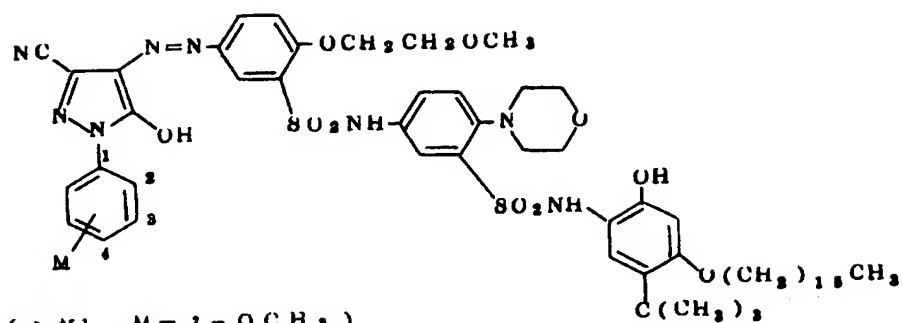
化合物 4



化合物 5



化合物 6



化合物 7

化合物 6 の式において

M = 2-O

化合物 8

,

M = 2-CH₃

化合物 9

,

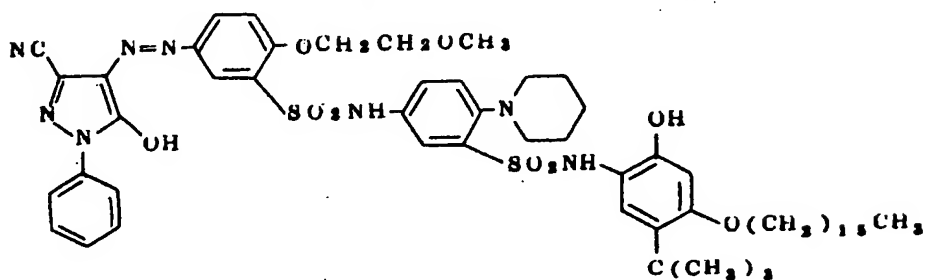
M = 3-CH₃

化合物 10

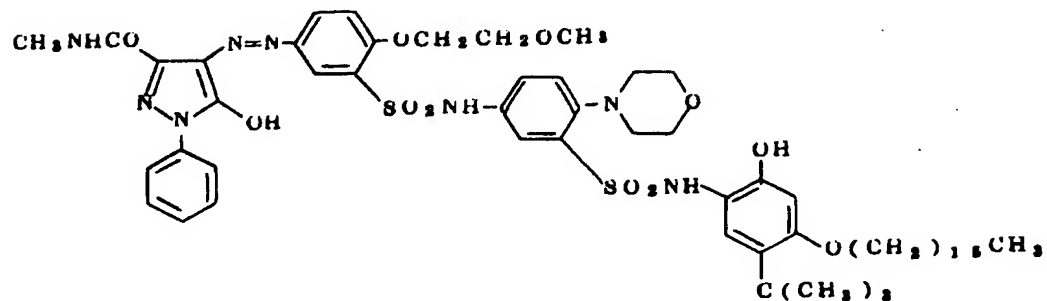
,

M = 4-CH₃

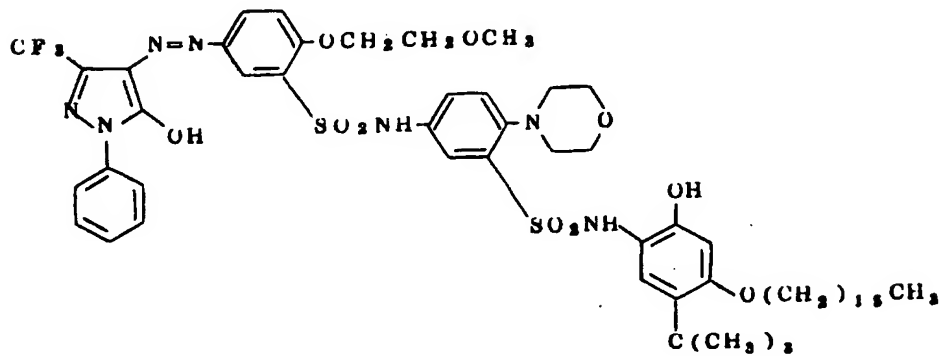
化合物 11



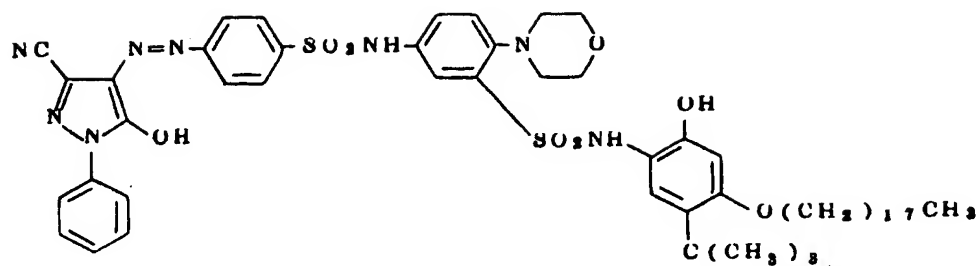
化合物 12



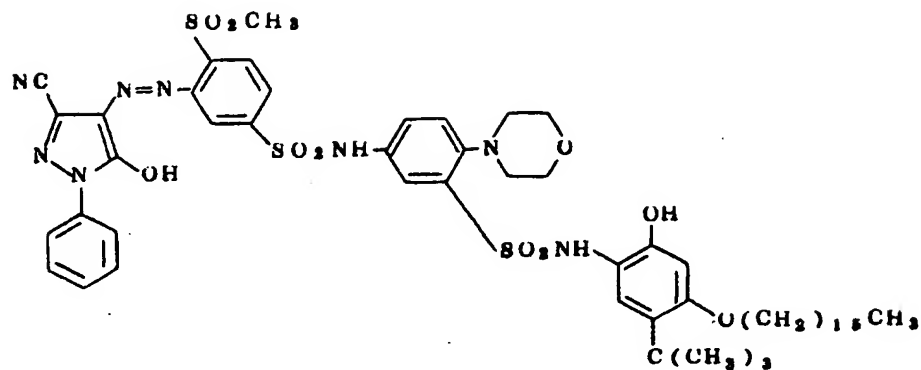
化合物 13



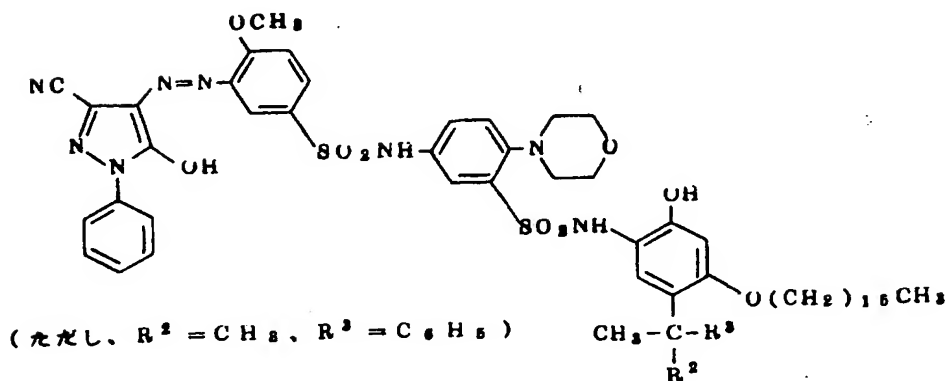
化合物 / 4



化合物 / 5



化合物 / 6



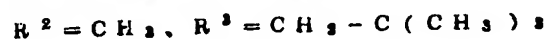
化合物 / 7

化合物 / 6 の式において



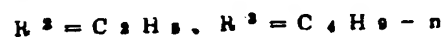
化合物 / 8

,



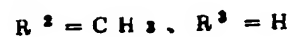
化合物 / 9

,

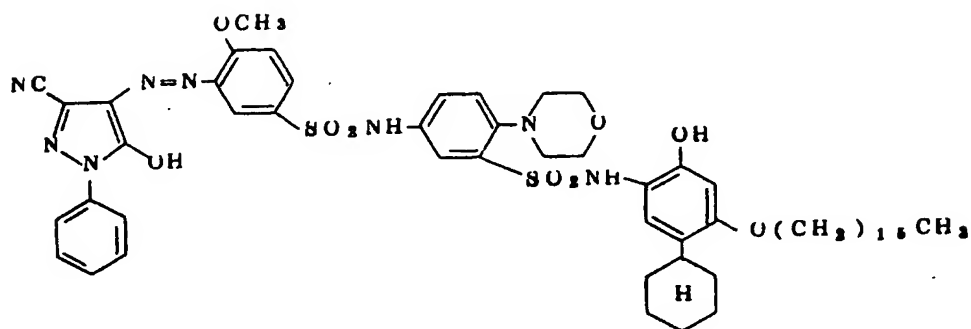


化合物 20

,



化合物 21

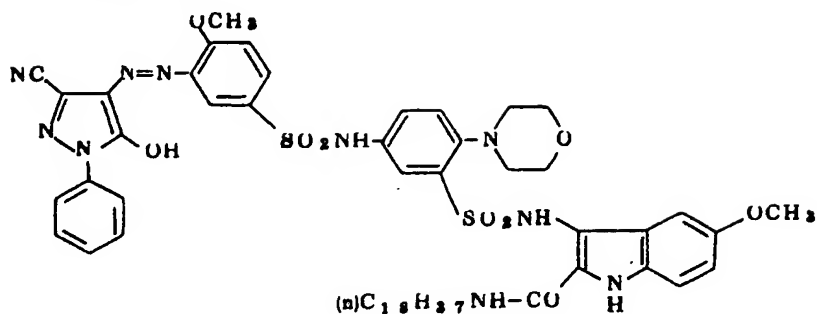


化合物 34

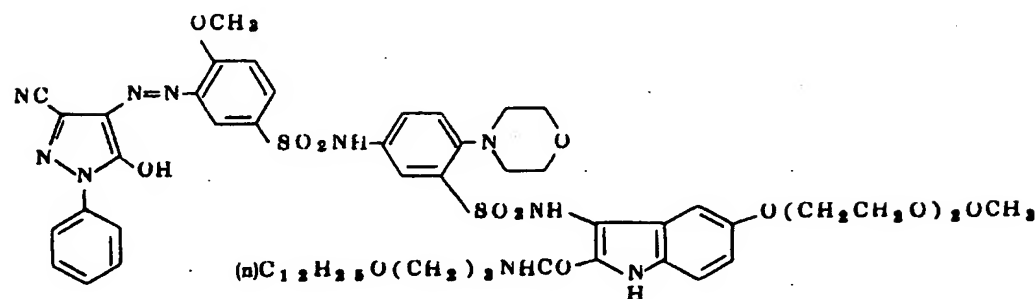
化合物 33 の式において



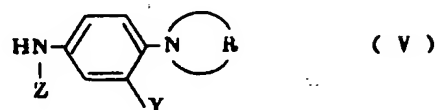
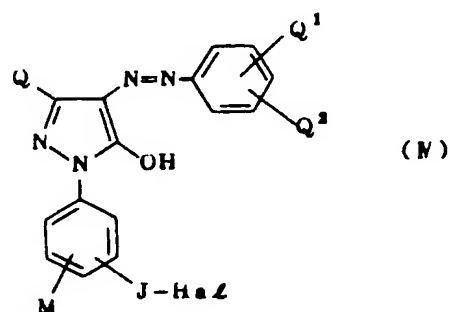
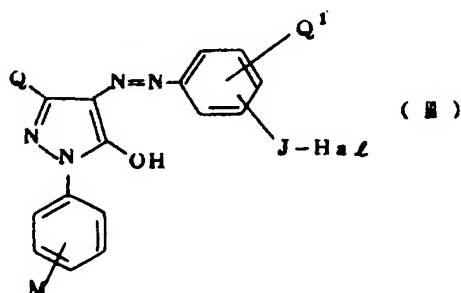
化合物 35



化合物 36



本発明に於ける一般式で表わされる化合物は一般にアゾ色素のハライド (I) または (II) と種類の有機バラスト基を有するアミン誘導体 (V) と縮合反応させることによつて合成することができる。

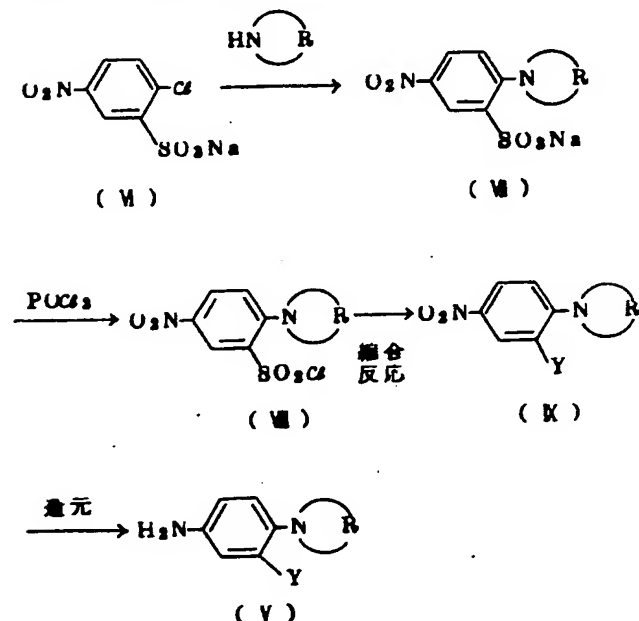


(ただし、Hal はハロゲン原子であり、他の符号は式 (I) または (II) と同様である。)

この縮合反応は、通常塩基性物質の存在下に行なうことが望ましい。かかる塩基性物質の例としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物 (たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなど)、脂肪族アミン (たとえばトリエチルアミンなど)、芳香族アミン (たとえば N, N-ジエチルアニリンなど)、ヘテロ芳香族アミンたとえば (ピリジン、キノリン、 α -, β -, または γ -ピコリン、ルチジン、コリジン、 ϵ -(N, N-ジメチルアミノ)ピリジンなど)、およびヘテロ環塩基 (1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7 など) があげられる。すなわち式 (I) ま

たは(N)がスルホニルクロライドである場合には、特に上記のうちヘテロ芳香族アミン(好ましくはピリジン)が優れている。

式(V)で示されるアミンの合成法の代表的なものとして次の図式の経路があげられる。



酸)などが代表的なものである。化合物(V)においては、p位を占める $\text{N}(\text{R})_2$ の基のためアミノ基の塩基度が上つていることを強調したい。この故に、次工程のスルホニルクロライド(Ⅷ)または(N)との縮合反応が容易に進行するという有利な点がある。

本発明に用いられる色素放出レドックス化合物およびその中間体の代表的合成について以下に詳しく説明する。

合成例1 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼン スルホン酸ナトリウムの合成

80mLのモルホリン中に攪拌しつつ2.5g(0.3モル)の2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、反応混合物をスチームバスで徐々加熱し、85~90°Cで30分加熱攪拌した。冷却後、析出した結晶をろ取り、アセトンで洗浄することにより2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム90g(収率92%)を得た。m.p. 206-209°C

第一段階は、(M)と $\text{HN}(\text{R})_2$ なるアミンとの反応であり、この置換反応は、100°C以下の温度で容易に進行するが、過剰の $\text{HN}(\text{R})_2$ を溶媒として用いることが好ましい。

式(M)の化合物を式(M')の化合物に変換するには、塩化剤として、オキシ塩化リン(POCl_3)、塩化チオニル(SOCl_2)、または五塩化(PCl_5)などを使用することが好ましい。

この際、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドまたは、N-メチルピロリドンなどの存在下に行なうことが望ましい。式(M')であらわされるスルホニルクロライドとパラスト基を有するしYを生ずるアミンとの縮合反応によつて式(V)の化合物を得るには、上記式(M')の化合物と式(V)の化合物との縮合反応の際に述べた如き塩基性物質の存在下に該縮合反応を行ふことが望ましい。

式(V)の化合物を得る還元反応の例としては、接触水素添加、鉄粉による還元、ヒドラジン還元(ラネーニッケル、パラジウム炭素または活性炭触

合成例2 2-ピロリジニウム-5-ニトロベンゼン スルホナートの合成

100gの2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを500mLのアセトニトリルに懸濁させ攪拌しながら、100mLのピロリジンを加え、この混合物を1時間加熱還流させた。冷却後、1.5Lの冷、2N-塩酸に注ぐことにより、2-ピロリジニウム-5-ニトロベンゼンスルホナート97.3g(収率93%)を得た。m.p. 205-210°C(dec)

合成例3 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼン スルホニルクロライドの合成

31g(0.1モル)の合成例1で得た2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムと92mL(1モル)のオキシ塩化リンを320mLのアセトニトリル中に加えて、2時間加熱還流した。冷却後、反応物を氷水、600mL中に加えて、析出結晶をろ取りすることにより、2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニルクロライド、20.3g(収率66%)を得た。m.p. 1

17-120°C

合成例4 4-tertiary-butyl-2-(2'-methyl-5'-nitrobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenolの合成

9.29(0.03モル)の上記で得た2-メチルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニクロリドと13.39(0.03モル)の2-アミノ-4-tertiary-butyl-5-hexadecylphenol塩酸塩のN,N-ジメチルアセトアミド、70ml溶液に室温で15mlのピリジンを加え、滴下終了後室温にて1時間攪拌を続けた。反応混合物を攪拌しつつ塩酸水(氷水250ml、濃塩酸50ml)に加え、析出結晶を採取した。収量199(95%) m.p. 95~98°C

合成例5 4-tertiary-butyl-2-(2'-methyl-5'-aminobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenolの合成

20.39(0.03モル)の4-tertiary-

析出結晶を採取した後、風乾により6.59(収率65%)の標記化合物を得た。m.p. 128~133°C

アセトン 2.27x10⁴
4/2

合成例7 4-シクロヘキシル-2-(2'-methyl-5'-nitrobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenolの合成

2-メチルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニクロリド1979、2-アミノ-4-シクロヘキシル-5-hexadecylphenol塩酸塩2349にピリジン166mlおよびN,N-ジメチルアセトアミド1mlを入れ室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル1.2L、水1.2Lを加え抽出し、抽出液に、メチルアルコール3.2L、水100mlを加え、結晶化させた。析出した結晶を採取した後、風乾により2989(収率85%)の標記化合物を得た。

m.p. 52~55°C

合成例8 4-シクロヘキシル-2-(2'-methyl-5'-nitrobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenolの合成

ブチル-2-(2'-methyl-5'-nitrobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenol、209の還元鉄、0.59の塩化アンモニウム、水17mlを70mlのイソプロピルアルコール中に加え、蒸気浴にて3時間加熱還流させた。反応混合物の熱濾過、母液の水冷、析出結晶の採取、イソプロピルアルコール30mlによる洗浄、風乾により18.29(収率94%)の標記化合物を得た。m.p. 150~155°C

合成例6 化合物30の合成

4-tertiary-butyl-2-(2'-methyl-5'-aminobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenol 6.59(0.01モル)に、ピリジン5ml、N,N-ジメチルアセトアミド20mlを加え、さらに、4-(4'-クロロスルホニルフエニルアゾ)-3-シアノ-1-フェニル-5-ピラゾロン3.99(0.01モル)を加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、抽出液にメチルアルコールを投入することによって結晶化させた。

4-tertiary-butyl-2-(2'-methyl-5'-aminobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenolの合成

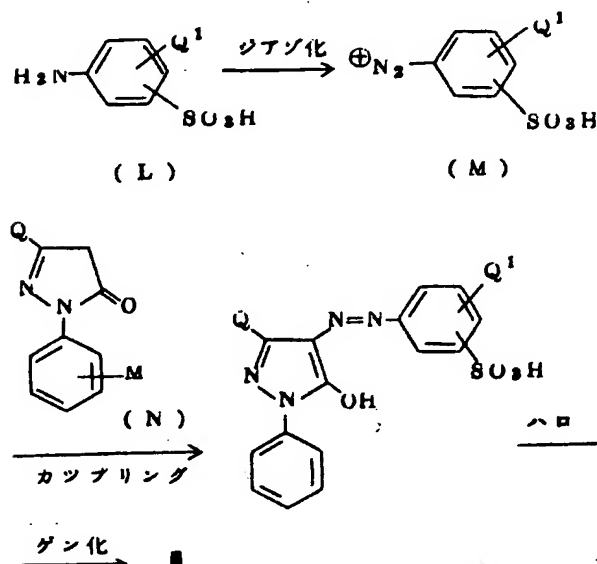
4-シクロヘキシル-2-(2'-methyl-5'-nitrobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenol 399に還元鉄399、塩化アンモニウム19、イソプロピルアルコール140ml、水35mlを加え2時間加熱還流した。反応終了後、濾過し、析出した結晶を採取し、風乾により359(収率95%)の標記化合物を得た。m.p. 180~185°C

合成例9 化合物26の合成

4-シクロヘキシル-2-(2'-methyl-5'-aminobenzenesulfonylamido)-5-hexadecylphenol 279にN,N-ジメチルアセトアミド80ml、ピリジン20ml、4-(4'-クロロスルホニルフエニルアゾ)-3-シアノ-5-ピラゾロン15.69を加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル150ml、水150mlで抽出し、抽出液にメ

テルアルコールを加え、結晶化させた。析出結晶をが取り、風乾により289 (収率68.5%)の標記化合物を得た。m.p. / 24~28°C
 アセトン 2.28 x 10⁴
 4/2

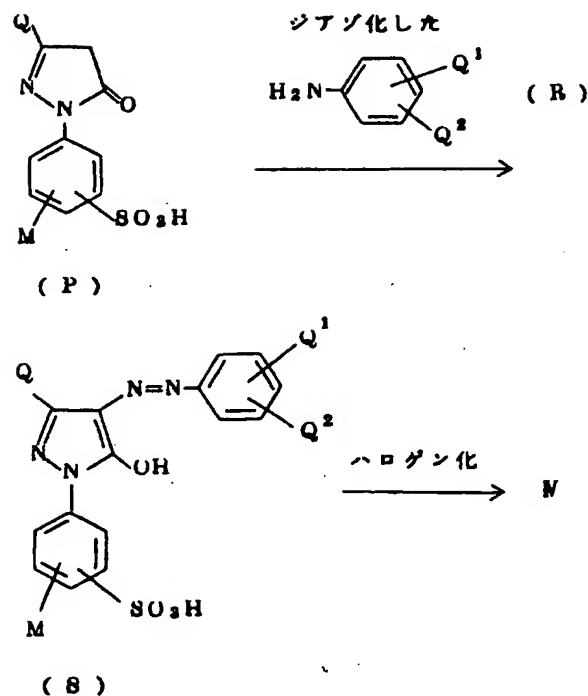
式(Ⅲ)および式(N)で表わされる化合物は、式(Ⅲ)に従って合成することができる：



化合物(L)のジアゾ化は、例えば網田 量著「新染料化学」技術堂(1963)/114~120ページ、堀口 博著「染料合成染料」三共出版(1970)/114~124ページに記載された方法で行うことができる。なかでも、通常、逆法(Reversed method)と呼ばれている方法でジアゾ成分(L)をジアゾ化することが好ましい。

この方法では、ジアゾ成分(L)1モルと亜硝酸ナトリウム約1モルおよび水酸化ナトリウム(または他のアルカリまたはアルカリ土金属の水酸化物)約1モルを、水に溶解し、この混合液を冷却した鉱酸水(たとえば希塩酸、希硫酸など)に加える。亜硝酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの量は、上記の量が好ましいが、過剰に加えても差支えない。このようにして得たジアゾニウム塩の溶液は、約1モルの化合物(N)なるカプラーの有機溶液、懸液、または水溶液と混合して、カップリング反応を行わしめる。カプラーを溶解する有機溶液としては、水と混ざるものがよく、

および



(ただし、符号は式(I)又は(Ⅲ)と同義である。)

例えばアルコール類(メタノール、エタノール、2-プロパノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールなど)、カルボンアミド類(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなど)、カルボン酸類(酢酸、プロピオン酸など)が好ましい。また、これらの混合溶液に化合物(N)を溶解してもよい。さらに、化合物(N)をアルカリ水溶液として用いてもよい。このカップリング反応の際には、塩基性物質を共存させることが好ましい。望ましい塩基性物質としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

化合物(S)についても上記に準じて合成することができる。ただし、ジアゾ化はジアゾ成分(R)の性質に応じて条件を選ぶ必要がある。この場合、上記網田および堀口の著書が参考になる。

カップリング反応の詳細については次の具体例で述べるが、前掲の堀口の著書124~129ページ

ー、H. E. Fierz-David および
L. Blangy 著「Fundamental Processes
of Dye Chemistry」Interscience
Publishers Inc., New York (1949)、
239~297ページ、K. Venkataraman
著「The Chemistry of Synthetic
Dyes」Academic Press Inc., New
York (1952)、第1章の記載も参考になる
ので挙げておく。

式(Ⅲ)または(Ⅳ)で表わされる化合物を得
るには、式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされる化合
物のスルホン酸基を、ハロゲンスルホン基とす
ればよい。特にHal=Clの場合が好ましいので、
この合成法についてのべる。式(Ⅰ)または(Ⅱ)
のスルホン酸基をクロルスルホン基に変化させ
るには塩化剤として、化合物オキシ塩化リン、五
塩化リン、塩化チオニル、クロルスルホン酸など
が挙げられる。この反応は、N,N-ジメチルア
セトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドまたは
N-メチルピロリドンなどのカルボン酸アミド類

部分を保護する)を、上記と同様にしてシアゾ化
し、カプラー(N)と反応させることによつて合
成する。

本発明の化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤と
組み合わされて、写真感光材料を構成する。露光
後、アルカリ性処理液によつて処理を行うと、銀
現像の起る部分では、本発明の化合物が酸化を受
けたのち加水分解により色素を放出するから、こ
の放出された色素を転写もしくは水洗により除去
した感光材料に、漂白、定着の処理を行つてもカ
ラー画像分布を得ることができる。露光量に依
じて現像の起る、いわゆる普通型乳剤を用いると転
写像は陰画、残存像は陽画を形成する。また直接
反転乳剤や米国特許3,227,551号、同3,
227,554号、同3,364,022号など
に述べられているような、D1反転乳剤系、あ
るいはまた英国特許904,364号に述べられ
ているような潜像物理現像を用いる反転乳剤系を
用いると転写像は陽画、残存像は陰画となる。必
要に応じて、いずれの一つをも、又いずれの型の

を共存させるとスムーズに進行する。上記塩化剤
の必要量は化学量論によつて決まるが、多くの場
合、過剰(理論量の1.5~50倍、好ましくは
1.5~10倍)の塩化剤を使用することが望ま
しい。この反応は多くの場合室温(約25°C)
で十分に進行する。反応が激しい場合には約0°C
程度まで冷却することも可能である。また、逆に
反応が遅い場合は、25°C~50°C(好まし
くは25°Cから100°C)の範囲で加熱して
もよい。

Halが他のハロゲンの場合についてもE.
Miller編「Houben-Weyls Methoden
der Organischen Chemie」第IX巻557
~598ページ(1955)に記載の方法で合成
することができる。

化合物(Ⅲ)、(Ⅳ)の合成については、特開
昭52-7727および同54-11344の
記載が参考になるので挙げておく。

(Ⅰ)で表わされる化合物のうちq=0の場合
は、化合物V(ただしZ=H、必要に応じてYの

陰陽離子の組合せも利用することができる。ここ
に述べた感光材料の現像処理に当つては、比較的易
動性でない本発明の化合物とハロゲン化銀粒子と
の間の電子移動を円滑にするため、補助現像薬の
存在下で処理が行なわれることが望ましい。用い
られる補助現像薬として次のものを例示すること
ができる。

白黒現像薬

1-フェニル-3-ピラゾリジノン、

1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラ
ゾリジノン、

1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリジ
ノン、

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ
メチル-3-ピラゾリジノン、

1-(p-トリル)-4-メチル-4-ヒド
ロキシメチル-3-ピラゾリジノン

などのピラゾリジノン類；

p-アミノフェノール、

N-メチル-p-アミノフェノール、

N, N-ジエチルアミノフェノールなどの
アミノフェノール類；

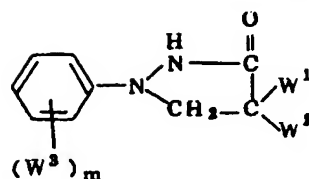
p-トリルヒドロキノンなどのヒドロキ
ノン類；等。

カラー現像薬

N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、
6-ヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒ
ドロキノリンなどのフェニレンジアミン類
など。

ここにあげたもののなかで、フェニレンジアミ
ン類などのカラー現像薬よりも、一般に受像層の
ステイン形成を軽減する性質をもつ白黒現像薬が
特に好ましい。

白黒現像薬の中でも特にピラゾリジノン類が本
発明の色素放出化合物と組合わせて使用するのに
適している。なかでもノ-アリール-3-ピラゾ
リジノン系現像薬、特に次式に示すものと組合わ
せることが有利である。



式中、 W^1 と W^2 は同じでも異つていてもよく、
それぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキ
ル基（炭素数1〜約37が適当であり、直鎖、分
岐、環状のものを含む）、又は置換されていても
よいアリール基（好ましくは炭素数6〜20であ
り、フェニル系、ナフチル系を含む）を換わす。
また W^1 と W^2 は互いに連絡して4〜8員（好ま
しくは6員）炭素環（好ましくは飽和環）を形成
してもよい。

置換アルキル基や置換アリール基中の置換基と
しては、低級アルキル基（炭素数1〜約6）、ヒ
ドロキシ基、アルコキシ基（炭素数1〜約20が
適当であり、好ましくは炭素数1〜約6の低級ア
ルコキシ基）、アミノ基（無置換アミノ基、モノ
又はジアルキル-置換アミノ基、アリールアミノ

基、アルキル基とアリール基で置換されたアミノ
基；これらの置換アミノ基の炭素数は1〜約36
が適当である。）、スルホ基、ハロゲン原子（塩
素、臭素、碘素各原子）、アルキル又はアリール
エステル基（炭素数1〜約20が適当）等を挙げ
ることができる。 W^1 と W^2 としては、なかでも
水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル
基（例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル）
が好ましい。また W^3 は、水素原子又はハメット
（Hammett）の σ （シグマ）定数が負なる置換
基を換わし、 m は1〜3の整数を換わす。 W^3 の
置換基の具体例としては、アルキル基（例えばメ
チル基、エチル基）、アルコキシ基（例えばメト
キシ基、エトキシ基）、ヒドロキシ基、アミノ基、
アリール基（例えばフェニル基）を挙げる事がで
きる。 m が2の場合の W^3 の置換基の例としては
メチル基を挙げる事ができる。

このうちでも、ポーラログラフイーの半波電位
が約-80 mV から約-200 mV（vs. SCE, pH 11.0において）までの間（好ましくは約

-100 mV 〜 約-150 mV の間）にある化合
物は、(i)ハロゲン化銀粒子を迅速に現像すること
および(ii)その酸化体が、本発明の6-スルホンア
ミドフェノール誘導体と十分に効率よくクロス酸
化反応を行うことができる点のため、画像完成
時間を短縮することができる点で特に有用である。

本発明の化合物を拡散転写法に利用する場合に
は、現像薬たる上記ピラゾリジノン類の他に、さ
らにヒドロキノン類（たとえば、メチルヒドロ
キノン、1-ナフチルヒドロキノンなど）を組合わ
せる態様が、足部の階調を豊にする点で特に優れて
いる。

本発明の色素放出化合物は担体である親水性コロ
イド中に一般に次の方法で分散される。すなわ
ち色素放出化合物を有機溶媒に溶解して得た溶液
を、親水性コロイドの溶液に加え微小滴として分
散される。溶媒が酢酸エチル、テトラヒドロフラ
ン、メチルエチルケトン等のように揮発しやすい
ものは、写真層の乾燥工程で、あるいは米田特許
2, 322, 027号、同2, 801, 171号

に記された方法で除去できるし、ジメチルホルムアミド、γ-メトキシエタノールなどのように水は溶解しやすいものは米国特許2, 949, 360号、同3, 396, 027号などに示されたような方法で水洗により除去される。しかし、色素放出化合物の分散を安定にし、色素像形成過程を促進する為には、実質的に水に不溶で沸点が常圧で200°C以上の溶媒に色素放出化合物を組み入れることが有利である。この種の溶媒としては、例えばジブチルフタレート、トリクレジルホスフエート、トリヘキシルホスフエート、トリシクロヘキシルホスフエート、N, N-ジエチルラウラミド等を挙げることができる。色素放出レドックス化合物の溶解過程を促進するために、上記のような揮発性もしくは水溶性の溶媒を補助的に用いることが望ましい。

さらにこの高沸点溶媒の代りに、あるいはこれに付加的に、親油性のポリマーを用いることもできる。この目的に適する親油性のポリマーとしては、例えば多価アルコールと多価有機酸の重合体に

ウム、p-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩、セチル硫酸ナトリウム塩、p-ノニルフェノールとp-ノニルフェノキシブチルスルホン酸ナトリウムの比が約5:5対約4:6であるようなホルマリン縮合物（平均縮合度約3.4）、p-10-オクチルフェノキシジエトキシエチルスルホン酸ナトリウム、特公昭57-4293および英国特許1, 138, 314号に公示されているアニオン界面活性剤がある。これらアニオン界面活性剤とアンヒドロヘキシルの高級脂肪酸エステルとの併用は、米国特許3, 676, 141号に公示されているように特に良好な乳化能を示す。さらに特公昭43-13837号、米国特許2, 992, 104号、同3, 044, 873号、同3, 061, 428号、同3, 832, 173号などに開示された分散方法も本発明の化合物の分散に有効である。

本発明の色素放出化合物を分散するのに使用する親水性コロイドには例えばゼラチン、コロイド

としてえられるポリエステル樹脂を用いる。他のポリマーとしてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルブチラール、ポリビニルクロライド、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ニトロカルボキシメチルセルロース、N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン-アクリル酸-アクリル酸メチル共重合体、ビニルフタルイミド-アクリル酸共重合体、セルロースアセテートハイドロゲンフタレート、ポリ-N-メチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体等を用いることができる。

一般に微小液滴への分散にはコロイドミル、高圧ホモジナイザー、超音波乳化装置高速回転ミキサーなどが用いられ、又、乳化助剤として主としてアニオン性界面活性剤が好ましく用いられる。

本発明の化合物の分散に有用な界面活性剤としては、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸ナトリ

ウム、アルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、合成親水性コロイド例えばポリビニルアルコール、ポリN-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド又はこれらの誘導体・部分加水分解物等があげられる。必要に応じて、これらのコロイドの二つ以上の相溶性混合物を使用する。この中で最も一般的に用いられるのはゼラチンであるが、ゼラチンは一部または全部を合成高分子物質で置き換えて使用してもよい。

カラー拡散転写法用感光要素は、ハロゲン化銀乳剤と本発明の色素放出化合物が組合つている。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、次臭化銀、塩次臭化銀もしくはこれらの混合物の親水性コロイド状分散物であつて、ハロゲン組成は感光材料の使用目的と処理条件に応じて選択されるが、次化物含量が10モル%以下（塩化物含量が30モル%以下であ

り)、残余が臭化物であるような臭化銀、灰臭化銀ないし塩灰臭化銀乳剤が特に好ましい。用いるハロゲン化銀の粒子サイズは通常粒子サイズでも微粒子サイズでもよいが、平均粒子径が約0.1ミクロンから約2ミクロンの範囲にあるものが好ましい。更に、感光材料の使用目的によつては粒子径が均一なものであることが望ましい。用いる粒子の晶形は立方晶形でも八面体取いは混合晶形であつてもよい。これらのハロゲン化銀乳剤は、
 ベー グラフイック
 例えは P. Glasfides 著 Chimie
 ホトグラフィック
 Photographique (第2版、1957年:
 ボウムル モントル パリ
 Paul Montel, Paris) 第18章〜第23
 章に記述されているような公知慣用の方法によつて作ることができる。本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤はゼラチンに含有されている天然増感剤、チオ硫酸ナトリウムまたはN, N, N'-トリエチルチオ尿素の如き化学増感剤、一価金のチオシアネート錯塩、チオ硫酸錯塩の如き金増感剤、また塩化銀ノズ、ヘキサメチレンテトラミンの如き金増感剤等によつて化学増感されているこ

光中心をもつていて露光によつて選択的にそこに潜像を形成し、これに対し粒子表面には潜像形成の極度が低いものである。このような内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は、The Theory of Photographic Process (第4版、1977年、T. H. James 編) 第171〜176頁の記述に従つて、露光後に表面現像液によつて現像して得られる像の銀量(表面潜像に対応する)が、内部現像液によつて得られる像の銀量(全潜像に対応する)に比して明瞭に低い値を示すことによつて特徴づけられる。内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は種々の方法によつて作ることができる。例えば高ヨード含量をもち、アンモニヤ法で作られるBurtonの乳剤(E. J. Wall 著、ホトグラフィック・エマルジョンズ(Photographic Emulsions) 35〜36頁、52〜53頁 American Photographic Publishing Co., (1929年))および米国特許2, 497, 875号、2, 563, 785号)、低ヨード含量をもちアンモニヤ法で作られる大粒子のブ

とが望ましい。本発明には粒子表面に潜像を形成し易いハロゲン化銀乳剤も、また米国特許2, 592, 550号、同3, 206, 313号等に記載されているような内部潜像型ハロゲン化銀乳剤のみでなく派生色素を用いる直接反転ハロゲン化銀乳剤やソラリゼーション型ハロゲン化銀乳剤も使用することができる。

上記のソラリゼーション型ハロゲン化銀乳剤については、Mees 編「The Theory of the Photographic Process」(1942年: McMillan Co. New York) 261〜297ページに記載されているものが有用である。その調製法については、例えば英国特許43, 245号、同462, 730号、米国特許2, 005, 837号、同2, 541, 472号、同3, 367, 778号、同3, 501, 305号、同3, 501, 306号、および同3, 501, 307号等に記載されている。

本発明に有利に使用される内部潜像型ハロゲン化銀乳剤は、主にハロゲン化銀乳剤粒子内部に感

リミタイプ乳剤(西独特許出願(OLS)2, 728, 108号)、ハロゲン化銀-アンモニヤ錯塩溶液のアンモニヤ濃度を急激に低下してハロゲン化銀粒子を沈澱させて作られた乳剤(米国特許3, 541, 662)、最初に溶解性の高い塩化銀のような銀塩粒子を作り、次いで溶解性の低い(灰)臭化銀のような銀塩に変換するキャタストロフィー沈澱法によるコンバージョン乳剤(米国特許2, 592, 250号)、化学増感した大粒子のコア乳剤に微粒子の乳剤を混合の上熟成することによつてコア粒子の上にハロゲン化銀のシエルを被覆したコア・シエル乳剤(米国特許3, 206, 313号、英国特許1, 011, 062号)、化学増感した単分散のコア乳剤に銀イオン濃度を一定に保ちつつ可溶性銀塩溶液と可溶性ハロゲン化物溶液とを同時に添加してコア粒子の上にハロゲン化銀のシエルを被覆したコア・シエル乳剤(英国特許1, 027, 146、米国特許3, 761, 276)、乳剤粒子が2つ以上の積層構造になつており、第1相と第2相とハロゲン組成を

異にするようなハロゲン局在乳剤（米国特許 3, 935, 014）、3価の金属イオンを含む酸性媒体中でハロゲン化銀粒子を生成させて異種金属を内蔵させた乳剤（米国特許 3, 447, 927号）などがある。

この型の乳剤のカブラセ剤（造核剤）としては、米国特許 2, 588, 982号、同 2, 563, 783号に記載されたヒドラジン類、同 3, 227, 552号に記載されたヒドラジドとヒドラゾン、英国特許 1, 288, 835号、特公昭49-38164号、米国特許 3, 734, 788号、同 3, 719, 494号、同 3, 615, 615号に記載された凶殺塩化合物が代表的なものである。

さらに、米国特許 3, 227, 551号、同 3, 227, 554号、同 3, 364, 022号に記載されているようなD1R反転乳剤方式、あるいは英国特許 904, 364号に記載されているような溶解物顕像による反転乳剤方式についても、本発明の色素放出化合物と組み合わせることが可能

キサンオール等がある。

分光増感剤の具体的な例は、前記の P. Glafkides の著書第 3 章〜4 章及び F. M. Hamer 著「シアニン アンド リレーテッド コンパウンズ」[The Cyanine and Related Compounds] (インターサイエンス) に記載されている。特に塩基性複素環核の窒素原子がヒドロキシル基、カルボキシル基、スルフォ基を有する脂肪族基（例えばアルキル基）によつて置換されているシアニン類、例えば米国特許 2, 508, 776号、同 3, 459, 558号、同 3, 177, 210号に記載されているようなものは本発明の実施に特に有用である。

本発明に係るカラー拡散転写法用感光材料の感光要素は、処理中に著しい寸度変化を起さない平面状の物質たとえば通常写真感光材料に用いられているセルロースアセテートフィルム、ポリステレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム等その他これらの積層物、薄ガラスフィルム等に塗布される。

支持体と写真乳剤層との接着力が不十分なとき

である。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリザインデン、5-ニトロイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、8-クロロマーキュリキノリン、ベンゼンスルフィン酸、パイロカチキン、4-メチル-3-スルホエチルチアゾリジン-3-チオン、4-フェニル-3-スルホエチルチアゾリジン-3-チオンのような添加剤によつて安定化されてもよい。この他にカドミウム塩、水銀塩、及びパラジウムのクロロ錯塩の如き白金族元素の錯塩等の無機化合物も本発明の感光材料の安定化に有用である。さらに使用されるハロゲン化銀乳剤にポリエチレンオキサライド化合物のような増感性化合物を含有してもよい。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、所望に応じて分光増感色素によつて拡大された感色性をもち得る。有用な分光増感剤にはシアニン類、メロシアニン類、ホロボーラシアニン類、ステリル類、ヘミシアニン類、オキサノール類、ヘミオ

はそのどちらに対しても接着性を持つ層を下塗り層として設けることが行われている。また接着性を更に改良させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理をしてもよい。

そのほか、支持体としては紙および表面をポリエチレンのような水を透さないポリマーラミネートした紙などが使用可能である。

本発明の色素放出化合物は、一般用感光材料でも使用できるが、とくにカラー拡散転写用感光材料に用いることもでき、この場合感光材料の積層体の構成法としては特公昭46-16356号、特願昭49-106404号、米国特許 3, 594, 164号に記載されているものも使用できる。

本発明が適用出来るカラー感光要素は、ハロゲン化銀乳剤と色素放出レドックス化合物が組合っている。意図される色再現に応じてハロゲン化銀乳剤の感色性と色素像の分光吸収との組合せが適宜に選択される。減色法による天然色の再現にはある波長範囲に選択的部光感度をもつ乳剤と同波長範囲に選択的な分光吸収をもつ色素像を供与す

る化合物との組合せの少なくとも二つからなる感光要素が使用される。特に青感性ハロゲン化銀乳剤と黄色色素放出レドックス化合物との組合せ、緑感性ハロゲン化銀乳剤とマゼンタ色素放出レドックス化合物との組合せ並びに赤感性ハロゲン化銀乳剤とシアン色素放出レドックス化合物との組合せからなる感光要素は有用である。これら乳剤と色素放出レドックス化合物との組合せ単位は感光要素中で面対面の関係で層状に重ねて塗布されてもよいし、或いは各粒子状に形成されて混合して一層として塗布されてもよい。好ましい重層構成では、露光側から青感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位、緑感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位、赤感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位が順次に配置され、特に次化銀を含有する高感度乳剤の場合には青感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位と緑感性乳剤ハロゲン化銀組合せ単位との間に黄色フィルター層が配置されるとよい。黄色フィルターは黄色のコロイド銀分散物、油溶性黄色色素の分散物塩基性重合体に媒染された酸性色素もしくは酸性重合体に

媒染された塩基性色素等を含む。各乳剤組合せ単位は相互に中間層によつて隔離されていることが有利である。中間層は感色性の異なる乳剤組合せ単位間に起る好ましくない相互作用を防止する。中間層は例えばゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物の如き親水性ポリマーの他に、米国特許3,625,683号に記載されている親水性ポリマーと疎水性ポリマーのラテックスから形成される細孔をもつポリマー、米国特許3,384,483号に記載されているアルギン酸カルシウムのように処理組成物によつて次第に親水性を増加するポリマーによつて構成される。さらに中間層と、色素放出レドックス化合物を含む層との間に両者を隔離するための層（たとえばゼラチン層）を設けて、色素放出レドックス化合物そのものが、中間層に移動して無効化することを防止してもよい。

現像薬の酸化体が、他の感色性の乳剤組合せ単位に拡散することを防止するために、上記中間層には、かかる酸化体を捕捉する作用をもつ化合物

（例えば、2,5-ジ(セードデシル)ヒドロキノン、2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノンのごとき褐色防止剤)を含有させてもよい。

本発明の色素放出化合物は、それと組合せられるハロゲン化銀乳剤の銀と色素放出化合物のモル比が約50~0.5、好ましくは約20~2の範囲となる量で使用される。

本発明の黄色色素放出化合物は、必要に応じて（たとえば露光度を調整するため、あるいは塗布後の結晶析出を防ぐため、あるいは、色相の微調整のため）、他の黄色色素放出化合物と混用または併用（別層）することができる。混用あるいは併用できる黄色色素放出化合物は、たとえば、米国特許4,013,633号、同4,156,609号、Research Disclosure 16475(1977)、米国特許4,243,028号、同4,243,028号、同4,268,625号、特開昭53-149338、同55-43585号、同56-12642、同51-1149

30、同55-134849、同56-16130、同56-16131、同56-71072、同56-25737、同55-138744、同56-71072、同56,25737、に記載されている。また、本発明にかかる2種の黄色色素放出化合物を混用または併用することもできる。

本発明の写真感光材料に用いられるマゼンタ色素放出化合物の例は、たとえば、米国特許3,932,380号、同3,931,144号、同3,954,476号、同4,242,435号、同4,255,509号、4,268,624号、4,250,246号、特開昭56-73057、同56-71060、同56-16130、同56-16131、同56-12642、同55-35315、同55-134850、同55-36804、同55-40402、本発明写真感光材料に用いられるシアン色素放出化合物の例は、たとえば、米国特許3,942,987号、同4,013,635号、同4,273,708号、4,268,625号、特開昭56-71061号、

同56-16130、同56-16131、同56-12642、同55-40401、同52-8827、同53-143323に記載されている。

受像要素は米国特許3,148,061号に記載されたポリ-4-ビニルピリジン ラテックス（特にポリビニルアルコール中の）、米国特許3,003,873号記載のポリビニルピロリドン、米国特許3,239,337号に記載されているような、四級アンモニウム塩を含むポリマーなどから成るような媒染層を有することが必須である。媒染剤としては、この他に、米国特許2,882,156号、同3,625,694号、同3,709,690号などに記載の塩基性ポリマーも有効である。さらに米国特許2,484,430号、同3,271,147号、同3,184,309号、同3,271,147号などに記載された媒染剤も有効である。

本発明の色素放出化合物を含むカラー写真材料は、処理組成物から持ちこまれるアルカリを中和

06号に記載されているオレイン酸のような高級脂肪酸並びに米国特許3,362,819号に記載されているアクリル酸、メタアクリル酸もしくはマレイン酸の重合体とその部分エステルまたは酸無水物が挙げられる。高分子性酸性物質の具体的な例としては、エチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル等のビニルモノマーと、無水マレイン酸との共重合体及びそのローブチル半エステル、ブチルアクリレートとアクリル酸との共重合体、セルローズ、アセテート・酸性フタレート等である。中和層はこれらの酸性物質の外に、セルローズナイトレート、ポリ酢酸ビニルの如きポリマーを含有させることができ、米国特許3,557,237号に記載されているように可溶性を含有させることもできる。さらに中和層は多官能のアジリジン化合物、エポキシ化合物等による橋かけ反応によつて硬化されていてもよい。中和層は受像要素及び／又は感光要素中に配置される。特に受像要素の支持体と受像層との間に位置するのが有利である。西独特許出願(ULS)2,03

する機能をもっていることが好ましい。ハロゲン化銀乳剤の現像と、色素放出レドックス化合物の色素放出及び拡散等よりなる「像形成過程」を促進するに足るpH10以上、好ましくは11以上の高いpHを与えるために処理組成物はアルカリを含有している。拡散転写像の形成が実質的に終了した後には、フィルムユニット内のpHを中性付近、即ち、9以下、好ましくは8以下に中和して、それ以上の像形成過程を事実上停止させることによつて、画像の調子の経時的変化を防止し、高アルカリで引き起される画像の変色、褐色と白地部分が汚染することを抑制する。このためには処理液中のアルカリを上記pHにまで中和するに十分な量の酸性物質、即ち展開された処理液のアルカリに対して当量以上の面積濃度の酸性物質を含有する中和層をフィルムユニットに組込むことが有利である。好ましい酸性物質としてはpKa9以下の、酸性基、もしくは加水分解によつてそのような酸性基を与える前駆体基を含む物質であり、さらに好ましくは米国特許2,983,6

8,254号に記載されているように酸性物質はマイタロカプセル化してフィルムユニットに組込むことができる。

上記の場合の中和層ないしは酸性物質含有量は、展開される処理液層から中和速度調節層（タイミング層）によつて隔離されていることが望ましい。この中和速度調節層は中和層による処理液の中和を遅延させて、所望の現像と転写を充分に進行させる作用をもつ。中和速度調節層は、例えばセラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルプロピルエーテル、ポリアクリルアミド、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、イソプロピルセルローズ、部分ポリビニルブチラール、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、β-ヒドロキシエチルメタクリレートとエチル・アクリレートとの共重合体等のポリマーを主成分として構成される。これらのポリマーは、ホルムアルデヒドの如きアルデヒド化合物もしくはN-メチロール化合物等を用いた橋かけ反応によつて硬化されるのが有用である。中和速度調節層の例としては、米国特許3,

455, 686号、同4, 009, 030号、同3, 785, 815号、特開昭52-2431、同52-14415、特開昭48-92022、同49-64433、同49-22933、同51-77333、特公昭44-15756、同46-12676、同48-41214、西独特許出願(ULB)/, 623, 936号、同2, 162, 277号Research Disclosure /5/626/5/(1976)などに記載された化合物がある。中和速度調節層は3ミクロンから20ミクロンの厚さをもっていることが好ましい。

本発明に使用される処理要素を構成する処理組成物は、ハロゲン化銀乳剤の現像と拡散転写色素像もしくは放出された色素の洗出後に残存する色素像の形成とに必要な処理成分を含有した液状組成物であつて、溶媒の主体は水であり、他にメタノール、2-メトキシエタノールの如き親水性溶媒を含むこともある。処理組成物は、乳剤層の現像を起させるに必要なpHを維持し、現像と色素

成物が露出されたときは非弾動性の膜を形成して、処理後のフィルムユニットが一体化するのを助ける。このポリマー膜は、拡散転写色素像の形成が実質的に終了したのちには、それ以上の着色成分の受像層への移動を抑制して画像の変化を防止するのに役立つこともできる。

拡散転写法に使用する処理組成物はこの他に、処理中にハロゲン化銀乳剤が外部光によつて露光されるのを防止するためにカーボンブラック、TiO₂、pH指示薬などの遮光性物質や米国特許3, 579, 333号に記載されているような感剤を含有していることが場合によつては有利である。

上記の処理組成物は、米国特許2, 543, 181号、同2, 643, 886号、同2, 653, 732号、同2, 723, 051号、同3, 056, 441号、同3, 056, 492号、同3, 152, 515号等に記載されているような破裂可能な容器に入れて使用することが好ましい。

本発明の感光性材料が写真フィルム・ユニット

像形成の諸過程中に生成する酸(例えば臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、)を中和するのに足りる量のアルカリを含有している。アルカリとしては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム分散物、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸ナトリウム、リン酸3ナトリウム、ジエチルアミン等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩又はアミン類が使用され、とくに拡散転写法に使用する場合好ましくは室温において約1.2以上のpHをもつ、特にpH1.3以上となるような濃度の苛性アルカリを含有させることが望ましい。この場合さらに好ましくは処理組成物は高分子量のポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの如き親水性ポリマーを含有している。これらのポリマーは処理組成物に室温で1ポイズ以上、好ましくは500乃至1000ポイズ程度の粘度を与え、処理時の組成物の均一な展開を容易にするばかりでなく、処理の過程で感光要素と受像要素に水性溶媒が移動して処理組

の形態である場合、即ち、イメージ・ワイズに露光した後、一對の並置された押圧部材の間にそのフィルムユニットを通過せしめることにより写真処理を行ない得るように構成されているフィルムユニットである場合は、例えば下記の諸要素：

- 1) 支持体
- 2) 前述のような感光要素、
- 3) 前述のような受像要素、
- 4) 前述のような処理要素、及び
- 5) 現像剤(処理要素中や感光要素中)を含む。

重ね合わせて一体化したタイプであつて、本発明を適用するに当つて最も推奨すべき実施態様は、ベルギー特許737, 959号に開示されている。この態様によれば、透明な支持体の上に、受像層、実質的に不透明な光反射層(たとえばTiO₂層とカーボンブラック層)、そして前記した単数又は複数の感光層(感光要素)が順次塗設されており、これにさらに透明なカバーシートが面対面に重ねられている。遮光のための不透明化剤(たとえばカーボンブラック)を含むアルカリ性処理組

成物を収容する破裂可能な容器は、上記感光層の最上層（保護層）と透明なカバーシートに密着して配置される。このようなフィルムユニットを、透明なカバーシートを介して露光し、カメラから取り出す際に押圧部材によつて容器を破裂させ、処理組成物（不透明化剤を含む）を感光層とカバーシートとの間に一面にわたつて展開する。これにより、感光要素はサンドイッチの形で露光され、明所で現像が進行する。

これらの実施態様のフィルムユニットには、いずれも先に述べたように中和機構を組み込む事が推奨される。

なかでも、カバーシートに中和層を設ける（所望により更にタイミング層を処理液が展開される側に設ける）事が好ましい。

また、本発明のレドックス化合物を使用することが出来る別の有用な膜層一体化形態は、米国特許3,415,644号、同3,415,645号、同3,415,646号、同3,647,457号、及び同3,635,707号、ドイツ特

許出願(OLS)3,436,980号に記載されている。

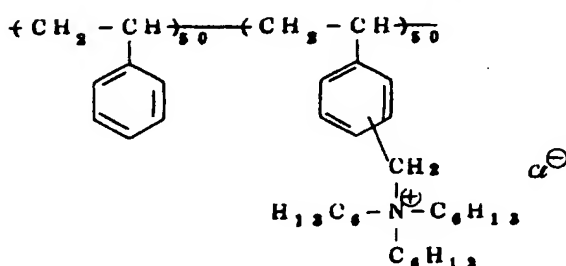
別の望ましい態様においては、支持体—中和層—中和速度調節層—媒染層の配列をもつ重層構成の受像要素と、支持体の上に単数または複数の感光層（感光要素）を順次塗布したものとを面対面の関係で重ね合わせて、この両要素の間に、やはり前述のアルカリ性処理液を展開することにより処理される。この際、受像要素を転写後に剥離してもよいし、また米国特許3,415,645号に記載されているように、受像層支持体を透明とし、かつ受像層と感光層の間に反射層を設けて剥離することなく、そのまま像を鑑賞できるようにしてもよい。

本発明を以下の具体例によつてさらに説明する。（色素放出レドックス化合物を以下DRR化合物という）

実施例1

透明なポリエステル支持体の上に順次、以下の層を塗布した感光シートを作製した。

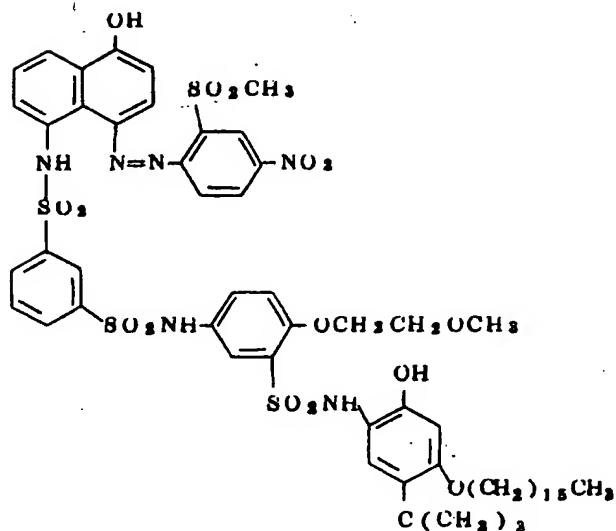
- (1) 下記の媒染剤（3.0g/m²）とゼラチン（3.0g/m²）を含有する媒染層。



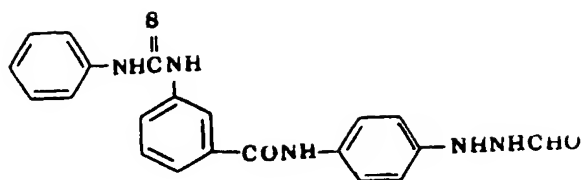
- (2) 二酸化チタン（2.0g/m²）およびゼラチン（2.0g/m²）を含有する白色反射層。

- (3) カーボンブラック（2.70g/m²）およびゼラチン（2.70g/m²）を含有する遮光層。

- (4) 下記のシアンDRR化合物（0.44g/m²）、トリシクロヘキシルホスフェート（0.099g/m²）、2,5-ジ（1-ペンタデシル）ヒドロキノン（0.019g/m²）およびゼラチン（0.89g/m²）を含有する層。



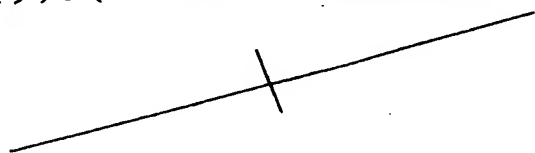
- (5) 赤感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤（銀の量で1.03g/m²）、ゼラチン（1.29g/m²）、下記の造核剤（0.05mg/m²）およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム（0.139g/m²）を含有する層。



(6) 2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン(0.719/m²)、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体(モル比7:3)(0.249/m²)およびゼラチン(0.69/m²)を含有する層。

(7) ゼラチン(0.49/m²)を含有する層。

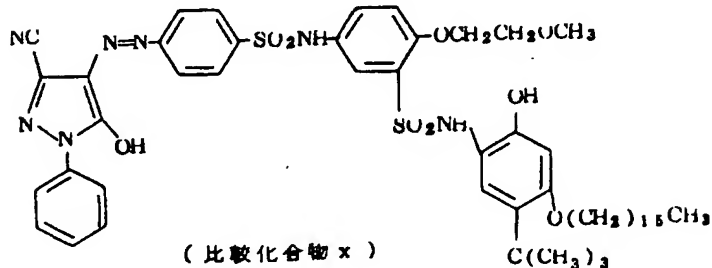
(8) 下記のマゼンタDRR化合物(0.369/m²)、トリシクロヘキシルホスフェート(0.089/m²)、2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン(0.019/m²)およびゼラチン(0.69/m²)を含有する層。



を含有する層。

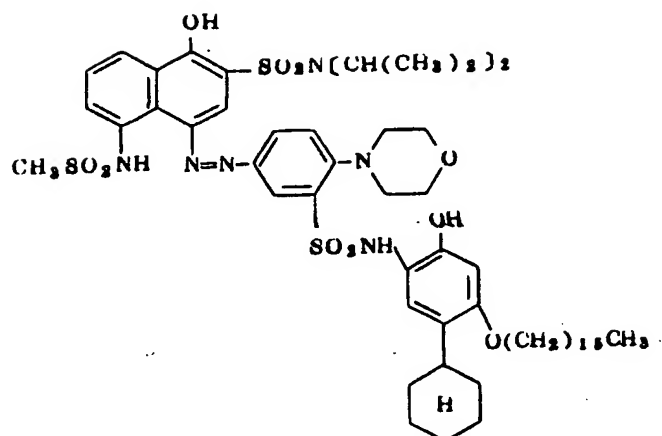
(11) ゼラチン(0.49/m²)を含有する層。

(12) 下記のイエローDRR化合物(0.589/m²)、トリシクロヘキシルホスフェート(0.139/m²)、2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン(0.019/m²)およびゼラチン(0.79/m²)を含有する層。



(13) 青感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤(銀の量で1.099/m²)、ゼラチン(1.19/m²)、層(5)と同じ造膜剤(0.0499/m²)およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム(0.0799/m²)を含有する層。

(14) ゼラチン(1.09/m²)を含有する層。



(9) 緑感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤(銀の量で0.829/m²)、ゼラチン(0.99/m²)、層(5)と同じ造膜剤(0.0399/m²)およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム(0.0899/m²)を含有する層。

(10) 2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン(0.719/m²)、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体(モル比7:3)(0.249/m²)およびゼラチン(0.69/m²)

下記の組成の処理液を0.89破裂可能な容器に充填した。

処 理 液

1-(p-トリル)-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリノン	6.99
tert-ブチルヒドロキノン	0.29
5-メチルベンゾトリアゾール	3.59
重硫酸ナトリウム(無水)	0.29
カルボキシメチルセルロース	
Na塩	589
カーボンブラック	1509
水酸化カリウム(28%水溶液)	20.0cc
ベンジルアルコール	1.5cc
H ₂ O	580cc

透明なポリエステル支持体の上に、順次、以下の層を塗布したカーシートを作製した。

(1) アクリル酸とアクリル酸ブチルの80対20(重量比)の共重合体(229/m²)および1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-ブタ

ン(0.449/m²)を含有する層。

(3) アセチルセルロース(100gのアセチルセルロースを加水分解して、39.4gのアセチル基を生成する。)(3.89/m²)およびステレンと無水マレイン酸の60対40(重量比)の共重合体(分子量約5万)(0.29/m²)および3-(β-シアノエチルチオ)-1-フェニルテトラゾール(0.1159/m²)を含有する層。

(3) 塩化ビニリデンとメチルアクリレートとアクリル酸の85対12対3(重量比)の共重合体ラテックス(2.59/m²)およびポリメチルメタアクリレートラテックス(粒径1~3ミクロン)(0.059/m²)を含有する層。

前記感光材料を試料Aとし、層(4)のイエローDRR化合物のみを表-1の化合物に入れ換えた試料B、C、およびDを作製した。試料A~Dを露光後、前記処理液およびカバースシートと共に一体化して、それぞれ10°C、25°Cおよび35°Cの条件で、押圧部材により成膜液を80

μmの厚みに展開して、転写色画像を得た。その結果を表-1に示した。

表-1より明らかなように、試料AおよびBにくらべて、試料CおよびDは低温(10°C)の最高反射強度(Dmax)が高い良好な特性値を与えた。

比較化合物y:

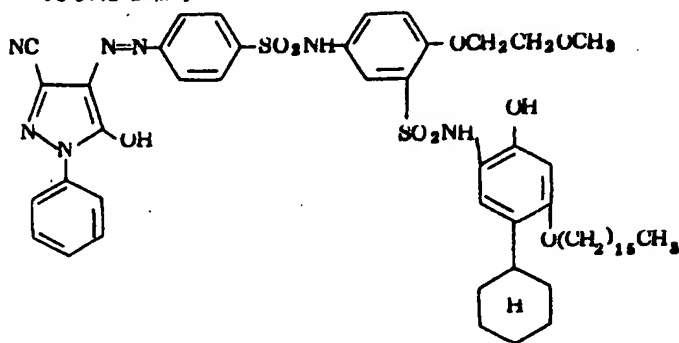


表 1

試料名	DRR化合物 番 号	Dmax		
		10 °C	25 °C	35 °C
A	比較化合物 x	1.77	1.94	1.92
C	化合物 30	1.90	1.99	1.97
B	比較化合物 y	1.89	1.98	1.94
D	化合物 26	2.00	2.00	2.00

実施例2

透明なポリエステル支持体の上に順次以下の層を塗布した。

- (1) 上記実施例1の(1)の層
- (2) " (2) "
- (3) " (3) "
- (4) " (4) "
- (5) " (5) "

(6) 上記実施例1の(4)の層

このようにして作製した感光材料をA'とし、上記層(4)のイエローDRR化合物のみ表-2の化合物に入れかえた試料B'、C'、およびD'を作製した。

試料A'~D'を露光後、上記実施例1と同様に処理液カバースシートとともに一体化して、それぞれ10°C、25°Cおよび35°Cの条件で、転写画像を得た。その結果を表-2に示す。表2より明らかなように低温(10°C)において、CはAよりも、DはBよりもそれぞれ高いDmaxが達成されている。

表 2

試料名	DRR化合物 番 号	Dmax		
		10 °C	25 °C	35 °C
A'	比較化合物 x	1.46	1.70	1.82
C'	化合物 30	1.67	1.82	1.90
B'	比較化合物 y	1.64	1.73	1.90
D'	化合物 26	1.82	1.94	1.90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.